

**MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

**ELLENTÉTES TÖLTÉSŰ POLIELEKTROLITOK ÉS TENZIDEK  
ASSZOCIÁCIÓJA**

**Mészáros Róbert**

**Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Kémiai Intézet**

**Budapest, 2009. december**

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretném megköszönni Prof. Dr. Gilányi Tibornak a hosszú éveken keresztül nyújtott támogatását és a munkámmal kapcsolatos izgalmas szakmai megbeszéléseket, melyekből nagyon sokat tanultam. Szeretném megköszönni barátomnak Dr. Varga Imrének az önzetlen segítségét és támogatását. Hálas vagyok továbbá minden kollégának és diáknak, aki az értekezéssel kapcsolatos munkában közreműködött.

Nem készülhetett volna el ez a disszertáció gyermekeim, feleségem és szüleim önzetlen támogatása nélkül. Köszönöm, hogy elviselték és megértették azt, hogy nagyon gyakran voltam a családtól távol vagy külföldön. Külön köszönöm feleségemnek a dolgozat szerkesztésében nyújtott segítségét.

# Tartalom

<b>I. Bevezetés.....</b>	<b>4</b>
<b>II. Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek oldatbeli asszociációja: A klasszikus kép és annak korlátai.....</b>	<b>6</b>
II.1 Kooperatív tenzidkötődés mint a makromolekula/tenzid kölcsönhatás általánosan elfogadott mechanizmusa.....	6
II.2 Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek közötti kölcsönhatás.....	11
II.3 Komplexképződés és fázistulajdonságok .....	14
<b>III. Ellentétes töltésű polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek határfelületi tulajdonságaival kapcsolatos irodalmi előzmények.....</b>	<b>19</b>
III.1 Levegő/vizes oldat határfelület.....	20
III.2 A polielektrolittal ellentétes töltésű szilárd /vizes oldat határfelületek.....	24
<b>IV. Célkitűzések .....</b>	<b>30</b>
<b>V. Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek .....</b>	<b>32</b>
V.1 Kísérleti anyagok.....	32
V.2 Vizsgálati módszerek I: Oldatbeli tulajdonságok .....	35
V.3 Vizsgálati módszerek II: Határfelületi tulajdonságok .....	41
<b>VI. Kationos polielektrolitok és anionos tenzidek asszociációja oldatfázisban.....</b>	<b>46</b>
VI.1 Új módszer ionos tenzidek ellentétes töltésű polielektrolitokon kötött mennyiségének meghatározására .....	46
VI.2 Az oldószer izotóp szubsztitúciójának hatása a PEI/NaDS elegyek sajátságaira .....	51
VI.3 A hiperelágazó poli-etilénimin és nátrium dodecil szulfát közötti asszociáció mechanizmusa .....	58
VI.4 Komplexképződés lineáris kationos polielektrolitot és nátrium-dodecil-szulfátot tartalmazó elegyekben.....	67
VI.5 A tenzidfeleslegben képződő polielektrolit/tenzid komplexek aggregációjának kinetikája elektrolit jelenlétében .....	71
VI.6 A tenzidfeleslegben képződő diszperziók kinetikai stabilitásának függése a makromolekulák töltésétől és a tenzid koncentrációtól .....	75
VI.7 A PEI/NaDS elegyek termodinamikai stabilitása polielektrolit felesleg mellett .....	80
VI.8 Az inert elektrolit fázistulajdonságokra gyakorolt hatásának értelmezése .....	84

<b>VII. A polielektrolit/tenzid asszociáció szabályozásának új lehetőségei .....</b>	<b>88</b>
VII.1 A fázistulajdonságok szabályozása semleges tenzid hozzáadásával .....	88
VII.2 Ellentétes töltésű tenzidek és makromolekulák önszerveződése semleges polimer jelenlétében .....	93
VII.3 Az oldatkészítés hatása a poliamin/NaDS rendszerek tömbfázisbeli tulajdonságaira .....	98
<b>VIII. Poliaminok és anionos tenzidek határfelületi asszociációja .....</b>	<b>107</b>
VIII.1 Levegő/vizes oldat határfelület.....	107
VIII.2 Szilárd/vizes oldat határfelület .....	117
<b>IX. Összefoglalás .....</b>	<b>139</b>
<b>X. Az eredmények hasznosításának lehetőségei .....</b>	<b>140</b>
<b>XI. További kutatási tervek .....</b>	<b>141</b>
<b>XII. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények .....</b>	<b>142</b>
<b>XIII. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>144</b>

## I. Bevezetés

Az ellentétes töltésű makromolekulát és amfipatikus anyagot tartalmazó vizes elegyek napjainkban egyre fontosabbak sokoldalú gyakorlati felhasználhatóságuk miatt. Kationos polielektrolitokat és anionos tenzideket alkalmaznak egyes kozmetikumok, samponok, és háztartási tisztítószeres fő komponenseiként [1-2]. E rendszerek egyik legújabb alkalmazása az alternáló polielektrolit/ionos tenzid multirétegekkel történő felületmódosítás [3]. Ez a polielektrolitokból és tenzidekből kialakuló adszorpciós rétegek speciális sajátságainak köszönhető, melyek szerkezete rendkívül változatos lehet [4-5].

A vizes közegben képződő polielektrolit/tenzid komplexek gyakorlati felhasználása is jelentős. (Az értekezésben a „komplex” szó a polimerek és tenzidek asszociációjával létrejövő molekulaegyüttest jelenti, ami nem azonos a szerves és szervetlen kémiai használt „komplex” szó jelentésével). Az ellentétes töltésű tenzidek és a DNS molekulák közötti komplexképződést használják fel a különféle DNS minták tisztítására és egyes génterápiás alkalmazásokban is [6-8]. Ezen kívül különféle szerves anyagok, továbbá festékek polielektrolit/tenzid komplexekben történő szolubilizációjára épülnek egyes szennyvíztisztítási és kromatográfiás alkalmazások [9-11]. A polielektrolitok és tenzidek asszociátumai templátként is felhasználhatók különböző morfológiával rendelkező, szervetlen mezopórusos anyagok készítéséhez [12].

A fentiekben felsorolt gyakorlati alkalmazásokat alapvetően meghatározzák a rendszer jellegzetes fázistulajdonságai. Az ellentétes töltésű makromolekulákat és tenzideket tartalmazó elegyek egy bizonyos összetétel tartományban kétfázisú rendszert képeznek. Sok esetben primer polielektrolit/tenzid komplexek vagy aggregátumok szükségesek a kívánt hatás eléréséhez. Erre példa a gyógyszerhatóanyagok, szennyezések, vagy festékek szolubilizációja, valamint a különféle kromatográfiás alkalmazások. Más esetekben a gyakorlati felhasználás bizonyos időszakasaiban az oldatban lévő primer makromolekula/tenzid komplexek aggregációja, illetve a csapadékképződés a cél.

Mindezek alapján láthatjuk, hogy az ellentétes töltésű makromolekulák és amfipatikus anyagok elegyeinek fázistulajdonságai, továbbá a primer polielektrolit/tenzid komplexek képződésének és aggregációs mechanizmusának mélyebb ismerete a

témakörben nagyon fontos. Az utóbbi két évtizedben sokan foglalkoztak ezeknek a rendszereknek a vizsgálatával, mégis jónéhány kérdés maradt megválaszolatlanul. A legfontosabb ezek közül annak a megfigyelésnek a magyarázata, hogy a polielektrolit/tenzid elegyek sokszor nem-egyensúlyi rendszereket képeznek és ezért az előállítástól függően különböző állapotokba kerülhetnek. A polielektrolitok és ionos tenzidek kölcsönhatására vonatkozó elméleti és szimulációs tanulmányok egyike sem tud számot adni a kísérletileg tapasztalható nem-egyensúlyi viselkedésről.

Dolgozatomban az ellentétes töltésű polielektrolitok és ionos tenzidek közötti komplexképződés egy új interpretációját mutatom be. Ennek segítségével e rendszerek fázistulajdonságait, a kísérletileg gyakran tapasztalható nem-egyensúlyi állapotokat és a speciális aggregációs folyamatokat is értelmezni fogom. Ugyanakkor a kutatásaim egyik fontos célja volt az is, hogy az új ismeretek segítségével a polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságait szabályozhassuk.

A polielektrolit/tenzid komplexek képződésére kidolgozott új koncepció alapvetően befolyásolja a vizsgált elegyek felületi tulajdonságainak megértését is. Ezért néhány kiválasztott határfelület esetén meg fogom mutatni, hogy a polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó határfelületi rétegek szerkezete és összetétele milyen összefüggésben áll az oldatfázisban lévő komplexek jellegével és a komponensek egyedi adszorpciós tulajdonságaival.

Az értekezésben először a polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek oldatbeli és határfelületi viselkedésével kapcsolatos irodalmi előzményeket tekintem át (II. és III. fejezet). Erre alapozva, a IV. fejezetben a dolgozatban közölt kutatások célkitűzéseit részletezem. Az V. fejezetben a tanulmányozott kísérleti anyagokat és a felhasznált mérési módszereket tárgyalom. Ezt követi a kationos polielektrolitok és anionos tenzidek oldatbeli és felületi asszociációjával kapcsolatos eredményeim részletes diszkussziója (VI-VIII. fejezet). Az értekezést az eredmények összefoglalásával, a lehetséges gyakorlati alkalmazások és a jövőbeni kutatási terveim tárgyalásával zárom (IX-XI. fejezet).

## **II. Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek oldatbeli asszociációja:**

### **A klasszikus kép és annak korlátai**

Ebben a fejezetben az ellentétes töltésű makromolekulák és amfipatikus anyagok oldatbeli asszociációjára vonatkozó és munkám előzményének tekinthető irodalmi munkák eredményeit foglalom össze.

A makromolekulákat és tenzideket tartalmazó vizes oldatok sajátosságainak kutatása igen hosszú időre nyúlik vissza. Az első, különféle fehérje/tenzid elegyekre vonatkozó tanulmányok az 1940-es években jelentek meg. A szintetikus polimereket és amfipatikus anyagokat tartalmazó elegyek intenzív vizsgálata ezután indult meg. A területen az első jelentős áttörés ahhoz köthető, amikor tenzid asszociátumokat tartalmazó polimer/tenzid komplexek képződésével magyarázták ezen elegyek speciális fizikai-kémiai tulajdonságait. Ennek megfelelően először a makromolekula/tenzid kölcsönhatásról a köztudatban elterjedt, kooperatív tenzid kötődésen alapuló képet ismertetem. Ezután a polielektrolit/tenzid kölcsönhatás és komplexképződés mechanizmusára vonatkozó ismereteket mutatom be. Végül az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságaira vonatkozó eredményeket tekintem át.

### ***II.1 Kooperatív tenzidkötődés mint a makromolekula/tenzid kölcsönhatás általánosan elfogadott mechanizmusa***

A tenzidoldatok fizikai-kémiai sajátosságait meghatározza a tenzidmolekulák szerkezete. Az amfipatikus felépítés egyik legfontosabb következménye az úgynevezett hidrofób effektus vagy kölcsönhatás. Ez az elnevezés arra utal, hogy a hidratált tenzidmolekulák alkilláncának vizes oldatból apoláris fázisba történő átmenetét (állandó hőmérsékleten és nyomáson) a szabadentalpia csökkenése kíséri [2]. A hidrofób kölcsönhatás az oka annak, hogy a tenzidek különböző határfelületeken adszorbeálódnak, továbbá annak is, hogy micellákat képeznek a kritikus micellaképződési koncentráció (*cmc*) feletti tenzidkoncentrációknál.

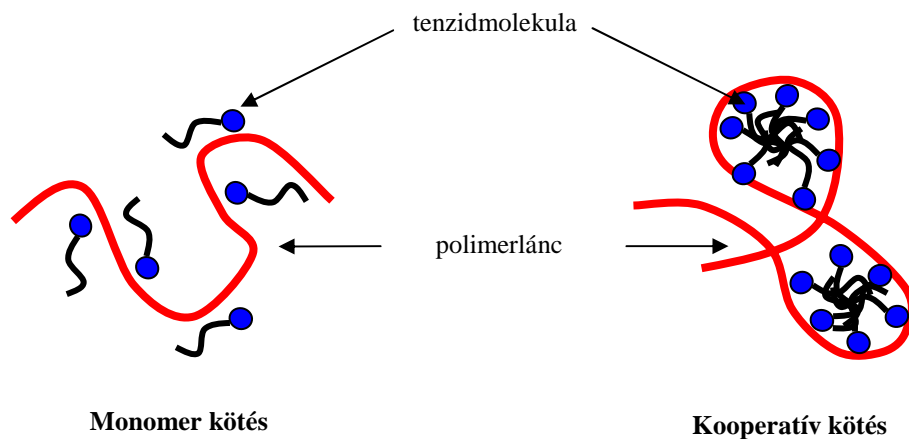
A tenzidek asszociációja kooperatív folyamat, amely első közelítésben pseudo fázisszeparációnak is tekinthető [2]. Ennek következménye, hogy a *cmc* feletti tenzidkoncentrációknál a tenzid kémiai potenciálja közelítőleg állandónak tekinthető (a

*cmc* többszörösének megfelelő analitikai koncentrációknál is). A nem-ionos tenzidekre kidolgozott pszeudo-fázisszeparációs model alapján a *cmc* értékéből a micellaképződés egy tenzid monomerre eső standard szabadentalpia-változását ( $\Delta G_{mic}^o$ ) is megbecsülhetjük [2,13]:

$$\left( \frac{\Delta G_{mic}^o}{m} \right)_{T,p} \cong kT \ln(cmc) \quad (1)$$

ahol a *cmc* móltörtben értendő, *m* a micellában lévő tenzidmolekulák száma (aggregációs szám), *k* a Boltzmann állandó, *T* az abszolút hőmérséklet, *p* pedig a külső nyomást jelöli.

Az eddigiek tükrében nem meglepő, hogy a hidrofób effektus áll a makromolekulák és tenzidek közötti asszociáció hátterében is. A régebbi irodalmi források –még az 1970-es években is– a tenzidek polimerekhez való kötődését az egyedi tenzidmolekulák adszorpciójához hasonlították (lásd 1. ábra, monomer kötés). Az 1980-as évek elején vált elfogadottá –főként Gilányi Tibor munkásságának köszönhetően– az a nézet, mely szerint a semleges polimerek és ionos tenzidek asszociációja jól értelmezhető a tenzidmolekulák polimer láncon történő kooperatív kötődésével [13] (lásd 1. ábra, kooperatív kötés).

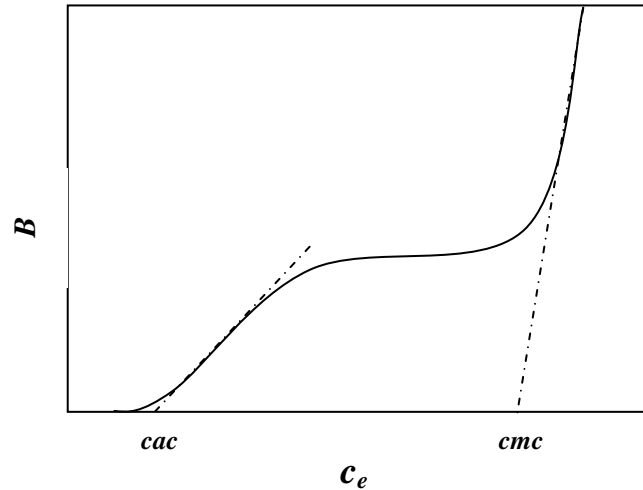


**1. ábra:** Lehetséges kölcsönhatások polimer/tenzid rendszerekben vizes közeg esetén

A kölcsönhatás jellegére a tenzid adott makromolekulára vonatkozó kötési izotermájából következtethetünk. A kötési izoterma az egységnyi tömegű polimeren



megkötött tenzid mennyiségét adja meg ( $B$ ) az egyensúlyi tenzidkoncentráció ( $c_e$ ) (aktivitás) függvényében (2. ábra).



**2. ábra:** Tenzid kötési izoterma, ahol  $c_e$  az egyensúlyi tenzidkoncentráció,  $B$  pedig az egységnyi tömegű polimeren kötött tenzid mennyiségét jelöli.

Kooperatív makromolekula/tenzid kölcsönhatás esetén a kritikus aggregációs koncentráció ( $cac$ ) fölött az amfipatikus molekulák a polimer szegmensek részvételével micellaserű asszociátumokat vagy aggregátumokat képeznek (lásd 1. ábra). A  $cac$  alatti tenzidkoncentrációknál viszont a tenzidmolekulák kötődése a polimer lánchoz elhanyagolható.

A kötési izoterma analízise a polimer láncon képződő tenzidaggregátumok nagyságának becslését is lehetővé teszi [13-14]. A legegyszerűbb elméleti leírást az "optimális aggregátum" modell szolgáltatja [13-14]. Ebben a leírásban a polimeren kötött tenzid asszociátumokban lévő amfipatikus molekulák számát konstansnak tételezik fel. A modell alapján a következő összefüggések adódnak a tenzid kötési izotermára:

$$\beta(c_e) = \frac{(K_0 \cdot c_e)^n}{1 + (K_0 \cdot c_e)^n} \quad \text{vagy} \quad \ln \frac{\beta}{1 - \beta} = n \ln(c_e) + n \ln(K_0) \quad (2)$$

ahol  $n$  a tenzid aggregációs száma,  $\beta$  a kötött tenzid mennyiségének normált értéke ( $\beta = B/B_0$ , ahol  $B_0$  a maximális kötött tenzid mennyisége egységnyi tömegű polimeren),  $K_0$  pedig a tenzidkötéshez tartozó egyensúlyi állandó. Az "optimális aggregátum" modell

alapján  $n$  egyszerűen meghatározható a kötési izoterma fél-logaritmikus reprezentációjából ( $\beta \ln(c_e)$ ) az alábbi derivált segítségével [14]:

$$\left( \frac{d\beta}{d \ln(c_e)} \right)_{\beta=1/2} = n/4 \quad (3)$$

A modell legnagyobb hiányossága a konstans aggregációs szám feltételezése. A kísérleti úton meghatározott  $n$  értékek ugyanis jelentősen függnék az egyensúlyi tenzidaktivitástól és egy adott összetétel esetén egy eloszlással jellemezhetők [2].

A semleges polimer/tenzid komplexek képződésére és a kötési izoterma analízisére vonatkozó egyik legkorszerűbb elméleti leírás Gilányi Tibor nevéhez fűződik [15]. Ez az elmélet a kis rendszerek termodinamikáján alapul és a rendszert három szerveződési szinten írja le:

- 1) *Alrendszer*: az egyedi tenzidaggregátum a hozzá tartozó polimer szegmensekkel. Az alrendszer nyitott a tenzidmolekulákra és a benne lévő polimer szegmensekre nézve, ezért ezek száma egy átlagérték körül fluktuál.
- 2) *Kis rendszer*: a polimer/tenzid komplex. A komplex alrendszerekből épül fel, és nyitott a tenzidmolekulákra, ugyanakkor zárt a polimer szegmensekre nézve.
- 3) *Makroszkopikus rendszer*.

Az elmélet szerint a kötési izoterma az alábbi összefüggések alapján írható le [15]:

$$\beta(c_e) = \frac{\exp(\Delta/kT)c_e^{\bar{n}}}{1 + \exp(\Delta/kT)c_e^{\bar{n}}} \quad \text{vagy} \quad \ln \frac{\beta}{1-\beta} = \bar{n} \ln(c_e) - \Delta/kT \quad (4)$$

ahol  $\Delta$  az átlagos alrendszer (polimer/tenzid asszociátum) képződéséhez tartozó standard szabadentalpia változás,  $\bar{n}$  pedig az átlagos aggregációs szám. Fontos hangsúlyozni, hogy bár a (2) és (4) egyenlet formailag nagyon hasonló, a (4) egyenletben szereplő  $\bar{n}$  és  $\Delta$  adott eloszlásokhoz tartozó termodinamikai átlagértékek, melyek az egyensúlyi tenzidaktivitás függvényei.

A kísérletileg mért kötési izotermák kezdeti szakaszára nézve (a  $c_{ac}$  körüli tenzidkoncentrációknál vagyis kis kötött tenzid mennyiségeknél:  $\beta \rightarrow 0$ )  $\bar{n}$  jó közelítéssel állandónak tekinthető [15]. Ezért a (4) egyenlet alapján  $\bar{n}$  értéke meghatározható a logaritmikus reprezentációban ábrázolt kötési izoterma kezdeti szakaszára illesztett egyenes meredekségéből ( $B \rightarrow 0$ ,  $\ln(B) \approx \text{konst.} + \bar{n} \ln(c_e)$ ). Az így

meghatározott aggregációs számok jól egyeznek a független mérési módszerek alapján meghatározott értékekkel [16].

A szemléletes pszeudo-fázisszeparációs kép a micella jellegű polimer/tenzid asszociátumokra is alkalmazható, ha a bennük lévő tenzidmolekulák száma elegendően nagy [15]. Ebben az esetben egy kétkomponensű pszeudo-fázis keletkezik a tenzidmolekulák és a polimer szegmensek részvételével. Mivel a szegmensek száma egy adott polimer molekulán belül korlátozott, a tenzidmolekulák kémiai potenciálja nem válik állandóvá a *cac* feletti tenzidkoncentrációknál, hanem a *cmc* eléréséig monoton növekszik (2. ábra) [15].

A micellaképződéshez hasonlóan a *cac* körüli tenzidkoncentrációknál keletkező polimer/tenzid aggregátumok (asszociátumok) képződésének egy tenzid monomerre eső standard szabadentalpia változása ( $\Delta/\bar{n}$ ) is megbecsülhető (elegendően nagy aggregátumok esetén) az alábbi összefüggés alapján [15]:

$$\left(\frac{\Delta}{\bar{n}}\right)_{T,p} \cong kT \ln(cac) \quad (5)$$

ahol a *cac* móltörtben értendő, és a többi szimbólum jelentése ugyanaz, mint a (4) egyenletnél.

Amint azt a 2. ábrán láthatjuk, a tenzidaggregátumok a *cmc*-nél kisebb tenzidkoncentrációknál jelennek meg a polimer láncon (*cac* < *cmc*). Ez azt jelenti az (1) és (5) egyenletek alapján, hogy a tenzidasszociáció hajtóereje nagyobb a polimer/tenzid aggregátumok, mint a szabad (polimer szegmenst nem tartalmazó) tenzidmicellák esetében. Ez azzal magyarázható, hogy az egyes polimer szegmensek a micella jellegű tenzidaggregátumok hidrofil külső héjába épülnek be vizes közeg esetén (1. ábra). Ezáltal a polimer/tenzid aggregátumban lévő tenzidmolekulák hidrofil részei (fejek) közötti taszító kölcsönhatások mérséklődnek (az átlagos fej-fej távolság csökkenése révén). Ezen felül a polimer szegmensek hidrofób részének a polimer/tenzid asszociátum apoláris magjába kerülése a hidrofób kölcsönhatás révén szolgáltat egy többlet hajtóerőt a szabad tenzidmicellák képződéséhez képest. A polimer/tenzid kölcsönhatás relatív erősségét egy adott tenzid és különböző polimerek esetében az  $\ln(cac/cmc)$  abszolút értékével jellemzik. Annál erősebb a kölcsönhatás, minél nagyobb negatív érték

$\ln(cac/cmc)$  (azaz a  $cmc$ -hez képest minél kisebb tenzidkoncentrációknál kezd a tenzid az adott polimerhez kötődni).

A kölcsönhatás erőssége függ a tenzid és a makromolekula anyagi minőségétől és méretétől. Az 1. ábrán látható, hogy a micella jellegű makromolekula/tenzid asszociátumok képződése a polimer konformációs lehetőségeinek számát jelentősen csökkenti. Ezért egy adott tenzid esetén a kölcsönhatás erőssége csökken a polimer méretének csökkenésével és merevségének növelésével [1-2, 17].

Az ionos tenzidek és semleges polimerek között jelentős kölcsönhatás léphet fel. Érdekes módon ugyanazon polimernél a makromolekula/tenzid kölcsönhatás lényegesen erősebb anionos tenzidek, mint kationos tenzidek esetén (ugyanolyan nagyságú alkylánc mellett). Ezt a megfigyelést a kationos és anionos tenzidekből képződött micellák hidrofíliájában lévő víz molekulák különböző szerkezetével próbálják értelmezni [1-2]. A jelenség oka azonban még nem tisztázott.

A nem-ionos tenzidek és (semleges vagy töltött) makromolekulák közötti kölcsönhatás általában elhanyagolható. Egy molekuláris kölcsönhatási modell segítségével Gilányi és munkatársai megmutatták, hogy –hidrofíliájú polimerek esetében– a makromolekula/nem-ionos tenzid komplexek csak a  $cmc$ -hez tartozónál nagyobb tenzid kémiai potenciáloknál képződnének [18]. Ez azonban kísérletileg nem megvalósítható, hiszen a micellaképződés miatt a  $cmc$  feletti analitikai tenzidkoncentrációknál a tenzid kémiai potenciálja közelítőleg állandó. Kivételt csak egyes apoláris oldalláncokkal rendelkező polimerek képeznek, melyek esetében a hidrofób kölcsönhatás elegendő hajtóerőt szolgáltat a semleges tenzidmolekulák  $cmc$  alatti tenzidkoncentrációknál történő kötődéséhez [18].

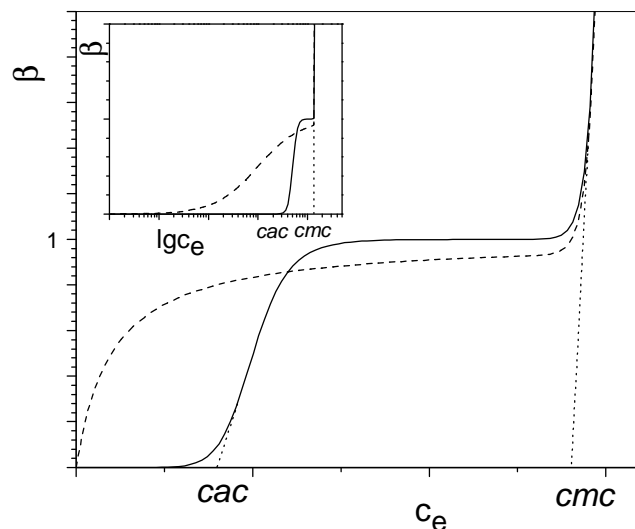
## ***II.2 Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek közötti kölcsönhatás***

A kooperatív tenzidkötődést semleges makromolekulák és tenzidek kölcsönhatása esetén az utóbbi két évtizedben végzett elméleti és kísérleti tanulmányok is alátámasztják [1-2]. Ezzel magyarázható az a tény, hogy manapság a tenzidek micelláris formában történő kötődését a makromolekulákhoz egyfajta dogmának tekinti a tudományos közösség, függetlenül a tanulmányozott polimerek és tenzidek jellegétől és anyagi minőségétől.

Ellentétes töltésű polielektrolitok és ionos tenzidek esetében azonban a kölcsönhatás mechanizmusa nem ennyire egyértelmű. Az ionos amfipatikus molekulák már extrém kis tenzidkoncentrációknál is kötődhetnek a polielektrolit ellentétes töltésű csoportjaihoz az elektrosztatikus kölcsönhatás hozzájárulása miatt. Az egyensúlyi tenzidaktivitás (koncentráció) és a kötött tenzid mennyiségének pontos meghatározása kérdésessé válhat ezeknél a kis koncentrációknál. A legújabb kutatások arra utalnak, hogy tenzidion szelektív elektródok alkalmazása esetén az elektródmembrán specifikus kölcsönhatásba léphet a polielektrolittal, megkérdőjelezve a tenzidaktivitások meghatározásának korrektségét [19]. Megállapítható, hogy az irodalomban elvétele található csak kötési izoterma ellentétes töltésű makromolekulák és tenzidek esetén és ezek megbízhatósága is kérdéses. Ez azt jelenti, hogy sok esetben a polielektrolit/tenzid kölcsönhatás mechanizmusára vonatkozó legfőbb termodinamikai információ kísérletileg nem hozzáférhető.

Tovább növeli a zűrzavart a mért kötési izotermák ábrázolásának irodalomban elterjedt gyakorlata. A közleményekben tárgyalt izotermákat fél-logaritmikus ábrázolásban láthatjuk, valószínűleg az aggregációs szám meghatározására elterjedt gyakorlat miatt (lásd (3) egyenlet). Erre láthatunk példát a 3. ábrán, ahol egy nem-kooperatív (Langmuir típusú *cac* nélküli izoterma, szaggatott vonal) és egy kooperatív tenzid kötési izotermát (folytonos vonal) hasonlítunk össze lineáris és fél-logaritmikus reprezentációban. Látható, hogy fél-logaritmikus ábrázolásban a kötési izoterma még egy nem-kooperatív kötési mechanizmus esetén is kooperatív tenzidkötődést (a *cac* megjelenését) sugallhat a felületes szemlélőnek (különösen, ha nagy a koncentráció mérések hibája).

Éppen ezért a kritikus aggregációs koncentráció megállapítására a lineáris ( $B-c_e$ ) ábrázolás a megfelelő. Ugyanakkor, amint azt láttuk korábban a kötési izotermák analízisének, a *cac* körüli tenzidkoncentrációkhoz tartozó átlagos aggregációs szám ( $\bar{n}$ ) a kötési izoterma kezdeti szakaszából becsülhető logaritmikus ( $\ln(B)-\ln(c_e)$ ) reprezentációban [15].



**3. ábra:** Egy Langmuir típusú (szaggatott vonal) és egy kooperatív tenzid kötési izoterma (folytonos vonal). A beágyazott grafikonon ugyanezek az izotermák láthatók fél-logaritmikus ábrázolásban. Az ábrán  $\beta = B/B_o$ , ahol  $B$  az adott  $c_e$  koncentrációhoz tartozó,  $B_o$  pedig a maximális kötött tenzid mennyiségét jelenti.

Az ellentétes töltésű polielektrolit/ionos tenzid rendszerek esetében mind monomer (nem-kooperatív), mind kooperatív tenzidkötést, továbbá ezek kombinációját is megfigyelték [1, 20]. Mindezek ellenére az irodalomban általánosan elfogadottá vált az a nézet, mely szerint az amfipatikus molekulák micella jellegű aggregátumok formájában kötődnek az ellentétes töltésű hidrofíl polielektrolitokhoz. Ez indokolja azt is, hogy az elméleti leírásokban és szimulációkban a komplexképződést a makromolekula és az ellentétes töltésű micella közvetlen kölcsönhatásának tekintik, és a rendszer fázistulajdonságait is ezen az alapon jósolják [21-26]. A munkák többségében a micellákat rögzített méretű töltött gömböknek tételezik fel és a polielektrolit/tenzid kölcsönhatást ezeken a gömbökön történő polielektrolit adszorpció segítségével értelmezik [21-22].

Az ezen az elven alapuló szimulációk sikeresen értelmezik azt a kísérleti tényt, hogy a tenzidek kötődése már extrém kis tenzidkoncentrációnál megindulhat polielektrolitok esetén. Egy adott tenzidnél annál kisebb tenzidkoncentrációnál, minél nagyobb a polimer töltése és minél kisebb a merevsége [21-23]. Ugyanakkor, ezek a modellek valamennyi esetben egyensúlyi állapotokra vonatkoznak, és figyelmen kívül hagyják a tenzidek asszociációs egyensúlyát, valamint ennek eltolódását a

polielektrolitok jelenlétében. Ez, mint azt látni fogjuk hamarosan, komoly ellentmondásokhoz vezethet a fázisviselkedésre vonatkozó kísérleti eredmények és az elméleti jóslatok között.

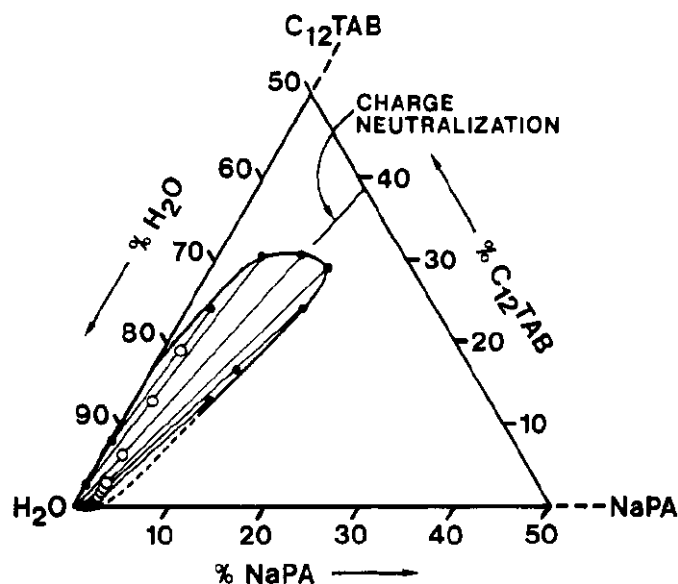
Végül hangsúlyozni kell, hogy az elméleti és kísérleti tanulmányok többsége lineáris és erős polielektrolitokra vonatkozik. Ezért a kutatásaim kezdetekor a makromolekula szerkezetének és töltésének szerepe a polielektrolit/tenzid kölcsönhatásban további vizsgálatokat igényelt.

## ***II.3 Komplexképződés és fázistulajdonságok***

### ***II.3.1 Elméleti jóslatok kontra kísérleti megfigyelések***

A polielektrolitokat és ellentétes töltésű ionos amfipatikus anyagokat tartalmazó vizes elegyek egyik jellemzője, hogy egy meghatározott összetétel tartományban kétfázisú rendszert képeznek. Ebben az egyik fázis (csapadék vagy koacervátum) a makromolekulában és tenzidben gazdag, míg a másik fázis mindkét komponensre nézve híg vizes oldatnak tekinthető [1-2]. A fázistulajdonságok rendkívül változatosak aszerint, hogy a vizsgált makromolekula csak egy vagy többféle monomert tartalmazó polielektrolit [10, 27-29], esetleg DNS vagy fehérje [30-31]. A fázisdiagramra láthatunk egy példát a 4. ábrán a nátrium poliakrilát/dodecil-trimetil-ammonium-bromid/víz rendszer esetén [27].

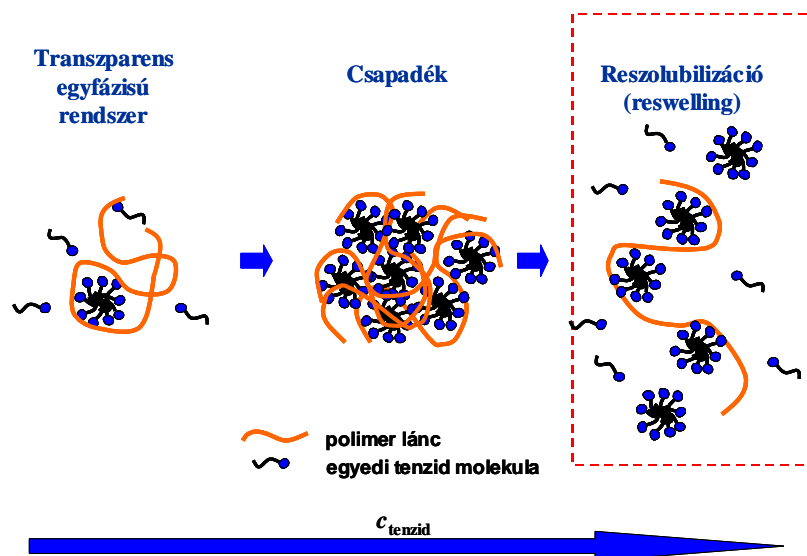
Általános tapasztalat, hogy a polielektrolitok töltéssűrűségének, méretének és a tenzidmolekulák alkíllánc hosszának növelésével a kétfázisú összetétel tartomány növekszik. Egy érdekes megfigyelés továbbá, hogy ugyanakkora lineáris polielektrolit töltéssűrűség és ugyanazon tenzid alkíllánc esetén a kationos polielektrolit/anionos tenzid rendszereknél a kétfázisú összetétel tartomány jóval nagyobb, mint az anionos polielektrolit/kationos tenzid rendszerek esetében [27]. A polikation/anionos tenzid, valamint a polianion/kationos tenzid komplexek eltérő oldhatóságát a kationos és anionos tenzidek hidrofíl részeinek különböző mértékű hidratáltságával próbálják értelmezni [27].



4. ábra: A nátrium poliakrilát/dodecil-trimetil-ammónium-bromid/víz elegy fázisdiagramja [27].

Az elméleti és szimulációs tanulmányok –rögzített polielektrolit koncentráció mellett– a következőképpen értelmezik e rendszerek fázisviselkedését [21-26] (lásd 5. ábra). Kis tenzidkoncentrációk esetén egyfázisú, transzparens az oldat, ahol a tenzidek kooperatív kötődése révén kialakulnak a polielektrolit/tenzid asszociátumok [21]. A makromolekula töltéseit fokozatosan kompenzálják a kötött tenzidmicellák töltései, ezért a komplex átlagos mérete és nettó töltése csökken. Egy meghatározott koncentráció tartományban a közel semleges primer komplexek aggregálódnak, és csapadék (kétfázisú rendszer) képződik. A tenzidkoncentráció további emelésével a kötött micellák töltése jelentősen meghaladja a polielektrolit molekula töltését. Ezért a primer polielektrolit/tenzid komplexek mérete növekedni kezd a tenzidkoncentráció emelésével (újraduzzadás) [25], és a csapadék feloldódik a tenzidfeleslegben (reszolubilizáció, 5. ábra). Éppen ezért –az elméleti munkák szerint– nagy tenzidfelesleg esetén (amikor a tenzidionok mennyisége jelentősen meghaladja a makromolekula töltött szegmenseinek mennyiségét) egyfázisú rendszer, vagyis a szolvatált makromolekula/tenzid komplexek termodinamikailag stabil oldata képződik [22-26].





**5. ábra:** Az ellentétes töltésű polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek fázistulajdonságainak klasszikus értelmezése. (Az ábrán a töltések nincsenek feltüntetve).

A primer polielektrolit/tenzid komplexek méretére vonatkozóan kevés kísérleti megfigyelés áll rendelkezésre, hiszen a modern szerkezetvizsgáló módszerek (kisszögű röntgen (SAXS) és neutronszórás (SANS) mérések) esetében nagy polimerkoncentrációkat alkalmaznak. Ezért a közölt kísérleti eredmények elsősorban a primer komplexekből keletkező nagyobb aggregátumok, valamint a tömény polielektrolit/tenzid oldatok szerkezetéről nyújtanak információt [2, 32-38].

Fontos hangsúlyozni, hogy a primer komplexek méretének az 5. ábra szerinti változása az amfipatikus molekulák koncentrációjának függvényében (kontrakció a kis tenzidkoncentrációknál, majd újraduzzadás nagy tenzidfelesleg esetén) kísérletileg nem bizonyított. Az elvételre található vizsgálatok nem meggyőzőek és ellentmondásosak a komplexképződés mechanizmusára (micelláris vagy monomer típusú tenzidkötés) vonatkozólag [20, 39]. Ráadásul a SANS mérések esetén a kutatók általában nehézvizet (illetve nehéz vízben gazdag  $D_2O/H_2O$  elegyet) használnak az oldatkészítéshez, ugyanakkor a polielektrolit/tenzid komplexek tulajdonságait a normál vizes közegben képződő komplexekével azonosnak veszik [20]. Ez nem minden esetben megalapozott feltevés, ahogy azt a későbbiekben megmutatom.

A fázistulajdonságoknak a tenzidek micelláris kötődésén alapuló értelmezése (5. ábra) sok esetben szintén ellentmondásban van a kísérleti megfigyelésekkel. Néhány rendszer esetében például a nagy tenzidkoncentrációk tartományában csak speciális

előállítási módszer esetében kapunk transzparens rendszert és a köztes tenzidkoncentrációknál képződött csapadék nem oldódik fel további tenzid hozzáadása esetén [27, 40].

A polielektrolitok és ionos tenzidek kölcsönhatására vonatkozó valamennyi elmélet és szimuláció a két komponens egyensúlyi asszociációját tételezi fel vizes közegben. Így nyilvánvaló, hogy egyik elméleti munka sem tudja értelmezni a kísérletileg gyakran tapasztalható nem-egyensúlyi viselkedést [40]. A nem-egyensúlyi jelleg a kísérletileg felvett polielektrolit (ellenion) / ionos tenzid / víz háromszögű fázisdiagramok értelmezését is megnehezíti. Például azok az összetétel tartományok, amelyek a kétfázisú rendszer megjelenését jelölik a fázisdiagramban (például vizuális megfigyelés vagy turbidimetriás mérések alapján) nem mindig egyeznek meg a kísérletileg mért fázisösszetételekkel [41-42]. A nem-egyensúlyi jelleg sokszor megnehezíti az ezekre a rendszerekre vonatkozó kísérletek tervezését és az eredmények értékelését.

### *II.3.2 Elektrolitok jelenlétének hatása a fázistulajdonságokra*

A polielektrolitokat és tenzideket is tartalmazó termékek gyakorlati felhasználása során a vizes közeg ionerőssége gyakran változhat [1]. Ezért fontos annak megértése, hogy az elektrolit jelenléte hogyan befolyásolja a polielektrolit/tenzid komplexek képződését, továbbá a rendszer fázisviselkedését.

Az általános tapasztalat szerint növekvő sókoncentrációval az ellentétes töltésű polielektroliton kötött tenzid mennyisége csökken egy adott tenzidkoncentrációnál. Ebből az következik, hogy a kétfázisú tartomány jelentősen csökkenthető, illetve meg is szüntethető inert elektrolit hozzáadása esetén. Néhány kationos tenzidet és polianiont tartalmazó rendszer esetében valóban ezt tapasztalták [2, 27]. Ez azt jelenti, hogy állandó polimer koncentrációnál egy kritikus elektrolit koncentrációt elérve (*cec*) nem figyelhető meg fázisszeparáció egészen az extrém nagy tenzidkoncentrációkig, ahol maga a tenzidsó válik le, nem pedig a polielektrolitot és tenzidet tartalmazó csapadék [2]. A *cec* értéke függ a tenzid és a polielektrolit koncentrációjától is [27].

Polikationok és anionos tenzidek vizes elegyei esetében azonban más a helyzet. Nátrium-dodecil-szulfátot (NaDS) és poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid)-ot (PDAC)

tartalmazó rendszerben például Thalberg és munkatársai azt figyelték meg, hogy az ionerősségnek nincsen észlelhető hatása a kétfázisú koncentráció tartományra. Nátrium-oktil-szulfát és PDAC esetén ugyanakkor a kétfázisú összetétel tartomány kismértékű csökkenését tapasztalták elektrolit jelenlétében [27]. Az elektrolitnak a polikation/anionos tenzid, valamint a polianion/kationos tenzid rendszerek fázistulajdonságaira gyakorolt eltérő hatását azzal próbálták meg értelmezni, hogy az anionos tenzidek és a kationos polielektrolitok közötti kölcsönhatás sokkal erősebb, mint a polianionok és kationos tenzidek közötti kölcsönhatás [27].

Naderi és munkatársai különböző kationos polielektrolitok és NaDS elegyei esetében megfigyelték, hogy a kétfázisú koncentráció tartomány nő az elektrolit koncentráció növelésével. A szerzők rávilágítottak arra is, hogy a tanulmányozott rendszerek nem-egyensúlyi állapotban vannak és állapotuk időben lassan változik [43].

Voisin és munkatársai egy cellulóz alapú kationos polielektrolit vizes oldatát tanulmányozták nátrium-lauril-éter-szulfát jelenlétében az ionerősség függvényében. Azt figyelték meg, hogy egy rögzített polimer koncentrációnál a NaCl koncentrációjának hatása a fázistulajdonságokra kettős: az úgynevezett kritikus flokkulációs elektrolit koncentráció felett a polielektrolit/tenzid komplexek aggregációjának sebessége nő és a kétfázisú koncentráció tartomány kiszélesedik. Ugyanakkor extrém nagy NaCl koncentrációknál ( $>1\text{M}$ ) a polielektrolit/tenzid komplexképződés hiányát és a csapadékos koncentráció tartomány eltűnését tapasztalták [44].

Az eddigiek alapján megállapítható, hogy az inert elektrolit fázistulajdonságokra gyakorolt hatása szempontjából az irodalom nem egységes és a témakör további vizsgálatokat igényel.

### **III. Ellentétes töltésű polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek határfelületi tulajdonságaival kapcsolatos irodalmi előzmények**

Az ellentétes töltésű makromolekulák és amfipatikus anyagok elegyeinek felületi tulajdonságai talán még komplexebbek, mint az oldatbeli viselkedésük. Ezeket a tulajdonságokat ugyanis az oldatbeli komponensek közötti kölcsönhatások mellett a polielektrolit és tenzidmolekulák, valamint a különböző összetételeknél képződő makromolekula/tenzid komplexek egyedi adszorpciós tulajdonságai is befolyásolják. Talán éppen ezért nem véletlen, hogy e rendszerek felületi sajátságainak leírására eddig még nem született átfogó elméleti leírás.

Jelenleg egyedül a neutron reflektivitás mérések teszik lehetővé –deuterált tenzidek és megfelelő oldószer ( $D_2O$ ) alkalmazásával– mindkét komponens adszorpciójának független meghatározását [4]. Az ily módon meghatározott adszorbeált mennyiségek viszont függenek az adszorbeált réteg előre feltételezett modelljeitől. Meg kell említeni azt is, hogy a gyenge polielektrolitokra vonatkozó reflektivitás adatok értékelése és értelmezése során elterjedt az a gyakorlat, mely szerint azonos oldatbeli pH (pD) értékek mellett a polielektrolitok töltése megegyezik normál és nehéz vizes közegben [4]. (Meg fogom mutatni, hogy az ilyen feltevéseken alapuló adszorbeált mennyiségeket megfelelő kritikával kell kezelni gyenge polisavak és polibázisok esetén).

A továbbiakban az értekezésben tanulmányozott határfelületekkel összhangban a levegő/vizes oldat és szilárd/vizes oldat határfelületekre vonatkozó ismereteket tekintem át. A szilárd fázissal érintkezésben lévő polielektrolit/tenzid elegyek esetén a hangsúlyt a polielektrolittal ellentétes töltésű felszínekre helyeztem, mivel zömében ilyen határfelületeket vizsgáltam az értekezésben. Először egy rövid áttekintést adok a polielektrolitok és tenzidek adott felületre vonatkozó egyedi adszorpciós tulajdonságairól, és ezután térek át az elegyek adszorpciós sajátságaira vonatkozó munkák ismertetésére.

### III.1 Levegő/vizes oldat határfelület

#### III.1.1 Egyedi adszorpciós tulajdonságok

Az irodalomban tanulmányozott polielektrolitok szabadfelszíni adszorpciója általában elhanyagolható az adszorpció kis hajtóereje miatt. Kivételt csak a hidrofóban módosított polielektrolitok és egyes biomakromolekulák (fehérjék) oldatai jelentenek. A tenzidek viszont a hidrofób effektus révén jelentős felületaktivitással rendelkeznek és szabadfelszíni adszorpciójuk kísérleti és elméleti szempontból is egyaránt részletesen vizsgált jelenség. A tenzidadszorpció kísérleti tanulmányozására a felületi értelemben is tiszta tenzidek oldatainak egyensúlyi felületi feszültség ( $\sigma$ ) izotermái ( $\sigma$  vs.  $c_{\text{tenzid}}$  függvények) alkalmasak [46-47] (lásd 6. ábra). A kísérleti  $\sigma$  vs.  $c_{\text{tenzid}}$  görbék és a tenzidek adszorpciós izotermája közötti kapcsolatot a felületi termodinamika alapösszefüggése, a Gibbs egyenlet adja meg:

$$-d\sigma = \sum_{i=2}^N \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \quad (6)$$

ahol  $\mu_i$  és  $a_i$  az  $i$ -edik komponens kémiai (vagy ionok esetén elektrokémiai) potenciálja és aktivitása,  $N$  a komponensek száma az oldatban és  $\Gamma_i^{(1)}$  az  $i$ -edik komponens Gibbs féle relatív (az oldószerre (1-es komponens) vonatkoztatott) felületi többletkoncentrációja. A Gibbs egyenlet alapján meghatározott adszorpciós izotermák jól egyeznek a független módszerekkel (például neutron reflektivitás mérés) meghatározott tenzidadszorpciós izotermákkal [48-49].

Gilányi és munkatársai munkája nyomán a kismolekulák (tenzidek) adszorpciós izotermái jól értelmezhetők az alábbi általánosított izoterma egyenlet alapján:

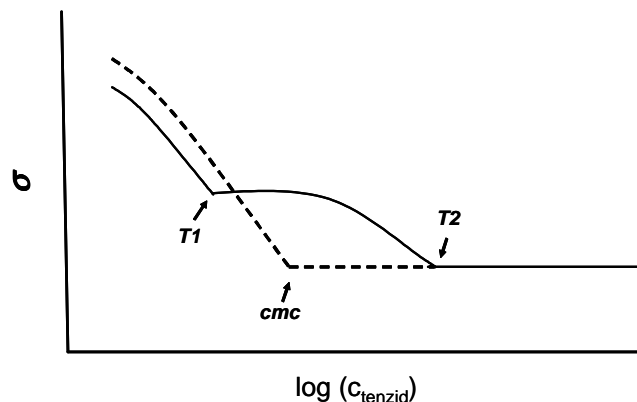
$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o - \Gamma} = K(\Gamma) a \quad (7)$$

ahol  $\Gamma$  és  $\Gamma_o$  az aktuális és a telítési adszorbeált mennyiség,  $a$  a tenzidmolekulák aktivitása,  $K(\Gamma)$  pedig egy látszólagos egyensúlyi állandó, amely az adszorbeált mennyiség függvénye. A kísérleti adszorpciós izotermákból a (7) egyenlet alapján (az adszorbeált molekulák felületigényére jellemző  $\Gamma_o$  ismeretében) meghatározható az adszorpció termodinamikai hajtóereje  $-kT \cdot \ln(K(\Gamma))$  [47, 50].

### III.1.2 Felületi feszültség izoterma, mint az oldatbeli makromolekula/tenzid kölcsönhatás jellemzésének klasszikus eszköze

Makromolekulák és tenzidek elegyeinél bonyolultabb a helyzet a tenzidoldatokhoz képest, mivel háromkomponensű rendszerről van szó és az egyensúlyi felületi feszültség meghatározása sem egyszerű feladat ilyen elegyek esetében [1, 4-5, 51].

Történetileg –Jones úttörő munkásságának nyomán– a konstans polimer koncentráció mellett mért felületi feszültség – tenzidkoncentráció függvényeket nem a felületi tulajdonságok, hanem az oldatbeli kölcsönhatás jellemzőinek vizsgálatára használták semleges makromolekulák és amfipatikus anyagok oldatai esetén [4-5, 52]. Egy ilyen függvényre láthatunk példát sematikus ábrázolásban a 6. ábrán, ahol a tenzid polimer nélküli felületi feszültség izotermája is látható. A tenzidoldat esetében töréspont figyelhető meg a görbén a *cmc* környékén, mivel a *cmc* feletti koncentrációknál a felületi feszültség gyakorlatilag konstanssá válik a micellaképződés pszeudo-fázisszeeparációs jellege miatt.



**6. ábra:** A felületi feszültség a tenzidkoncentráció logaritmusának függvényében sematikus ábrázolásban. Szaggatott vonal: polimer nélküli tenzidoldat. Folytonos vonal: neutrális polimer/tenzid elegy konstans polimer koncentráció mellett.

A neutrális polimert is tartalmazó oldatok esetében viszont két töréspont is látható a  $\sigma$  vs.  $\log(c_{\text{tenzid}})$  görbén. Az első töréspont  $T_1$  koncentrációnál a polimer molekulán képződő tenzidasszociátumok megjelenéséhez, vagyis a kritikus aggregációs koncentrációhoz köthető:  $T_1 = cac$ . Ezt a megállapítást független tenzid kötési izoterma mérések is megerősítik kis felületaktivitású semleges polimerek esetén [4-5]. A képződött

polimer/tenzid asszociátumok pszeudofázis jellege révén az amfipatikus molekulák egyensúlyi aktivitása csak kismértékben nő a tenzidkoncentrációval a kötődés kezdeti szakaszában. Ezért jelenik meg a töréspont a  $\sigma$  vs.  $c_{tenzid}$  görbéken  $T_1$ -nél. A második töréspont  $T_2$  tenzidkoncentrációnál a szabad (polimer nélküli) tenzidmicellák megjelenésével kapcsolatos. Értéke nagyobb, mint a  $cmc$ , mivel a polimerhez kötődött tenzidmolekulák miatt csak a  $cmc$ -nél nagyobb tenzidkoncentrációnál érhető el a  $cmc$ -hez tartozó egyensúlyi tenzidaktivitás. Az előbb említettek miatt  $T_2$  növekszik a polimer koncentráció emelésével, míg általában  $T_1$  nem függ a polimer mennyiségétől [4-5, 52].

Goddard rávilágított arra, hogy ezek az egyszerű megfontolások csak gyengén kölcsönható polimer/tenzid rendszerek és elhanyagolható felületaktivitású makromolekulák és makromolekula/tenzid komplexek esetén érvényesek [4]. Azonban még ezekben a viszonylag egyszerű esetekben sem világos, hogy a felületi feszültség - tenzidkoncentráció függvények hogyan feleltethetők meg a polimer/tenzid elegyek szabadfelszíni tulajdonságainak. Neutron reflektivitás mérésekből a semleges polimerek és tenzidmolekulák adszorbeált mennyiségei meghatározhatóak [1, 53-54]. Fontos hangsúlyozni azonban, hogy az ilyen módon meghatározott polimer és tenzid adszorbeált mennyiségek nem mutatnak törést a  $T_1$  és  $T_2$ -nek megfelelő tenzidkoncentrációknál. Megállapítható az is, hogy ezeknek az adszorbeált mennyiségeknek a felületi feszültség izotermákkal való kapcsolata, továbbá ez utóbbi izotermák korrekt termodinamikai analízise még nem tisztázott kérdések [1, 53-54].

### *III.1.3 Polielektrolit/tenzid elegyek felületi sajátosságai*

A polielektrolit/tenzid elegyek levegő/vizes oldat határfelületen tapasztalható viselkedésével kapcsolatosan még több kérdőjel található. A felületi feszültség, neutron és röntgen reflektivitás, ellipszometria stb. mérések esetén vitatható, hogy egyensúlyi rendszert vizsgáltak-e. Ez egyrészt magával az adszorpció kinetikájával, továbbá a polielektrolit molekulák és polielektrolit/tenzid komplexek lassú transzportfolyamataival függ össze. Másrészt, ahogy azt az előző fejezetben láttuk, a polielektrolit/tenzid elegyek önmagukban sem feltétlenül vannak egyensúlyi állapotban.

A konstans polielektrolit koncentráció mellett mért felületi feszültség vs. tenzidkoncentráció függvények alakja igen változatos lehet. Egyes elegyeknél (például a

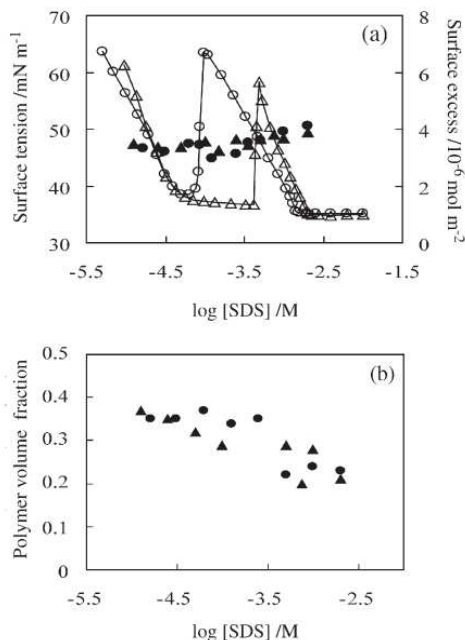
nátrium-poli(sztirol-szulfonát) (NaPSS) és dodecil-trimetil-ammónium-bromid ( $C_{12}$ TAB) elegy) a felületi feszültség monoton csökkenő függvénye a tenzidkoncentrációnak [55]. Más rendszerek esetén viszont egy éles maximum/minimum látható a  $\sigma$  vs.  $c_{tenzid}$  görbéken. Erre a felületi viselkedésre példa a poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDAC) és NaDS elegy felületi feszültség izotermája (lásd 7. ábra) [56]. A felületi feszültség hirtelen növekedése annál a tenzidkoncentrációnál következik be, ahol csapadékképződés történik és/vagy a primer komplexek nagy aggregátumai jelennek meg [1, 56].

Az ellentétes töltésű makromolekulák és tenzidek elegyeinek  $\sigma$  vs.  $c_{tenzid}$  függvényei nehezen reprodukálhatóak és függnak az alkalmazott mérési módszertől, valamint a mérések időtartamától [57]. Ezen rendszerek szabadfelszíni viselkedésének egy további fontos jellemzője, hogy bizonyos összetétel tartományban multirétegű adszorpcióról [55] továbbá felületi aggregátumok képződéséről [57] számolnak be a kutatók.

A 7. ábrán a polielektrolit és tenzidmolekulák (neutron reflektivitás mérésekből meghatározott) adszorbeált mennyiségei is fel vannak tüntetve a tenzidkoncentráció függvényében. Abban a szűk tenzidkoncentráció tartományban, ahol a felületi feszültség  $30\text{--}40\text{ mNm}^{-1}$ -t nő (és a víz felületi feszültségéhez közeli értéket vesz fel) a polimer és a tenzid adszorbeált mennyisége jelentős mértékben nem változik (és rendkívül nagy érték). Az oldószeréhez közeli felületi feszültség érték viszont a tenzid kismértékű adszorpciójára utal. Ez az ellentmondás jól illusztrálja a polielektrolit/tenzid elegyek felületi feszültség adatainak termodinamikai analízisével kapcsolatos nehézségeket.

Fontos megjegyezni, hogy –szemben a semleges polimer/tenzid elegyekkel– a  $\sigma$  vs.  $c_{tenzid}$  görbéken detektálható töréspontok egyike sem azonosítható kétséget kizáró módon a kritikus aggregációs koncentrációval [1, 55-56]. Ezért a polielektrolit/tenzid elegyek felületi feszültség izotermáiból nem következtethetünk egyértelműen a komponensek közötti kölcsönhatás kooperatív vagy nem-kooperatív természetére.





**7. ábra:** a.) Poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) ((PDAC) és nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) elegyek felületi feszültsége, valamint a tenzidmolekulák felületi többlet koncentrációja (neutron reflektivitás mérésekből) a NaDS (SDS) koncentráció függvényében 0.1 M NaCl közegben. b.) A PDAC felületi térfogati törje (neutron reflektivitás mérésekből) a NaDS koncentráció függvényében. (○) felületi feszültség és (●) felületi többletkoncentráció (tenzid) és felületi térfogati tört (PDAC) értékek:  $c_{PDAC}=10$  ppm. (△) felületi feszültség és (▲) felületi többletkoncentráció (tenzid) és felületi térfogati tört (PDAC) értékek:  $c_{PDAC}=80$  ppm [56].

### III.2 A polielektrolittal ellentétes töltésű szilárd /vizes oldat határfelületek

#### III.2.1 Egyedi adszorpciós tulajdonságok

Ezek a határfelületeken az egyedi tenzidadszorpció az amfipatikus molekulák és az azonosan töltött határfelület közötti elektrosztatikus taszítás miatt elhanyagolható. A polielektrolit molekuláknak viszont jelentős az adszorpciós affinitása az ellentétes töltésű határfelület felé.

A makromolekulák adszorpciója jóval bonyolultabb jelenség a kis molekulákéhoz képest. A határfelületen kialakult nagyszámú polimer szegmens/felület kontaktus miatt az adszorpció hajtóereje általában nagyságrendekkel nagyobb érték, mint a tenzidek esetében [51, 58]. Ennek az egyik következménye az, hogy az adszorbeált mennyiség már extrém kicsi polimer koncentrációnál telítés közeli értéket vesz fel [51]. Ez különösen igaz akkor, ha a makromolekulák és a határfelület töltése ellentétes előjelű [59-61].

Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az adszorpció izoterma kezdeti szakasza és az adszorpció hajtóereje ( $-kT \cdot (\ln K(I))$ ) kísérletileg nem határozható meg polielektrolitok adszorpciója esetén. Általában a telítési adszorpcióhoz ( $\Gamma_o$ ) közeli adszorbeált mennyiséget, valamint ennek változásait detektálják a különböző kísérleti körülmények (és konstans polimer koncentráció) mellett.  $\Gamma_o$  az adszorbeált polielektrolit konformációjától függ, amit elsődlegesen a felület/szegmens kölcsönhatások erőssége, a makromolekula mérete, merevsége és töltése határoz meg.

Ezért nem véletlen, hogy egy adott polielektrolit kísérletileg mért adszorpcióját (és határfelületi konformációját) jelentősen befolyásolja az oldószer jósága, a makromolekulán lévő töltések száma, a közeg ionerőssége és a szegmens/felület kölcsönhatások jellege is. Növekvő ionerősséggel a polielektrolit adszorpció csökkenése [62] és növekedése [63-64] is elérhető a nem-elektrosztatikus felület/szegmens kölcsönhatások erősségétől függően [58]. Ugyanakkor a polimer töltésének függvényében az adszorbeált mennyiség sok esetben maximumot mutat [58-59, 65]. Általában az adszorpció réteg struktúráját is érzékenyen érintik az előbbi paraméterekben történő változások. Az ionerősség növelése, valamint a makromolekula töltésének és a felület/szegmens kölcsönhatások erősségének a csökkenése egyre vastagabb polielektrolit rétegekhez vezet a felszíneken [58]. Ezeket a kísérleti megfigyeléseket jól leírják a polielektrolitok adszorpciójára vonatkozó önkonzisztens tér (SCF) elméletek [58, 66].

A szegmens/oldószer kölcsönhatások is befolyásolják a polielektrolitok adszorpcióját. A polielektrolit hidrofób módosítása jelentős változást okozhat az adszorbeált makromolekula konformációjában és ezen keresztül a mért adszorbeált mennyiségekben [67]. Másfelől a makromolekula oldhatóságának drasztikus csökkentésével időben folytonosan növekvő multiréteg adszorpció –a polielektrolit felületen történő fázisszeparációja– figyelhető meg [65, 68].

A polielektrolitok adszorpciója során nagyon gyakran a felület töltésével ellentétes töltésű felületi réteg alakul ki (áttöltés) [58]. Ez nagyobb felületi borítottságoknál a polielektrolit molekulák további adszorpciójának extrém nagy aktiválási energiájához vezet, ami az adszorpció egyensúly eléréséhez szükséges időt a

kísérletileg megvalósíthatatlan tartományba tolhatja ki (hónapok, évek) [69-70]. Éppen ezért a mért adszorbeált mennyiségek egyensúlyi jellege sok esetben megkérdőjelezhető.

A nagyszámú felület/szegmens kontaktus miatt a polielektrolit molekulák deszorpciója is kinetikailag gátolt folyamat [51, 70]. Ezeket a tulajdonságokat (kvázi irreverzibilis adszorpció és a felület áttöltése) használja ki a nemrégiben kidolgozott és ma már ipari szinten alkalmazott alternáló polielektrolit multiréteg technológia, melyben váltakozó töltésű polielektrolitok egymáshoz kapcsolódó felületi rétegeit alakítják ki [71-72].

### *III.2.2 Polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó határfelületi rétegek tulajdonságai*

A szilárd/oldat határfelületek esetében általában csak a makromolekula és a tenzid adszorbeált mennyiségének összegével kapcsolatos jellemzők férhetők hozzá kísérletileg. Ugyanakkor az adszorpciós réteg szerkezetéről és kiterjedtségéről sokrétű információra tehetünk szert többféle kísérleti módszer együttes alkalmazásával (ellipszometria, felületi erő mérések, atomerő mikroszkópia stb.). A felületi jellemzők meghatározása azonban a turbid és csapadékos összetétel tartományoknál sok esetben kísérletileg körülményes.

A polielektrolit adszorpció kvázi-irreverzibilis volta miatt elterjedt egy alternatív módja a határfelületi polielektrolit/tenzid rétegek tanulmányozásának. Nevezetesen, sok esetben az előadszorbeálódott polielektrolit rétegeken történő tenzidadszorpciót vizsgálják. Ezekben a munkákban a polielektrolit adszorpciója után a közeggel mossák a határfelületet, és ezután hozzák érintkezésbe a megfelelő koncentrációjú tenzidoldattal. Ily módon a kétfázisú tartomány vagy a nagyobb aggregátumok megjelenése nem okoz problémát. A következőkben először az ilyen típusú vizsgálatokat tekintem át, amit az elegyek adszorpciójára vonatkozó tanulmányok tárgyalása követ.

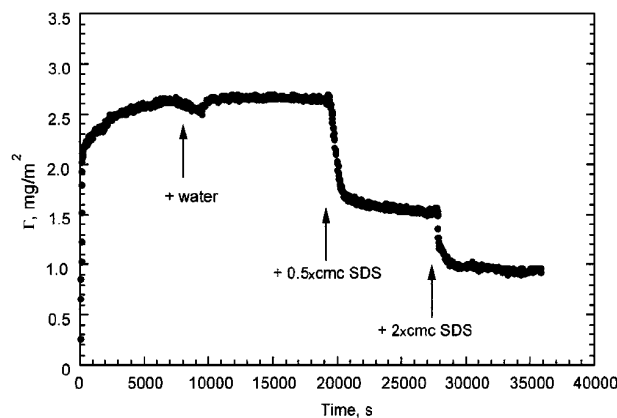
### *III.2.3 Tenzidadszorpció előadszorbeálódott polielektrolit rétegeken*

Az adszorbeált polielektrolit molekulákhoz kötődő tenzidmolekulák az adszorbeált réteg összetételében és szerkezetében is jelentős változásokat okozhatnak.

- **Deszorpció**

Kismértékben töltött makromolekulák esetén (és nem-elektrosztatikus szegmens/felületi kölcsönhatások hiányában) az előadszorbeált polielektrolitok nagyobb

tenzidkoncentrációknál gyakorlatilag teljesen eltávolíthatóak a felületről. Erre láthatunk egy példát a 8. ábrán, ahol egy kationos polielektrolit (kb. 1% [3-(2-metil-propionamido)propil]-trimetil-ammónium-klorid és 99% akril-amid momomert tartalmazó kopolimer, AM-MAPTAC-1) és a NaDS adszorbeált mennyiségének változását követhetjük nyomon szilika felszínen, ellipszometriás mérések segítségével [73]. Az ábra szerint a polielektrolit adszorpciója után a közeggel történő mosás nem eredményez deszorpciót. Ugyanakkor a 2·cmc-nek megfelelő tenzidkoncentráció az adszorbeált mennyiséget jelentősen csökkenti.



**8. ábra:** A szilika felszínen előadszorbeált AM-MAPTAC-1 rétegekben lévő adszorbeált mennyiség (polimer +tenzid) időbeli változása NaDS jelenlétében és anélkül (ellipszometriás mérések). A kísérletek egy áramlási cellában zajlottak és a nyilak a különböző oldatok felülethez történő áramlásának megindulását jelzik. A  $t=0$  időpont a polimer oldat bevezetésére és adszorpciójának kezdetére vonatkozik [73].

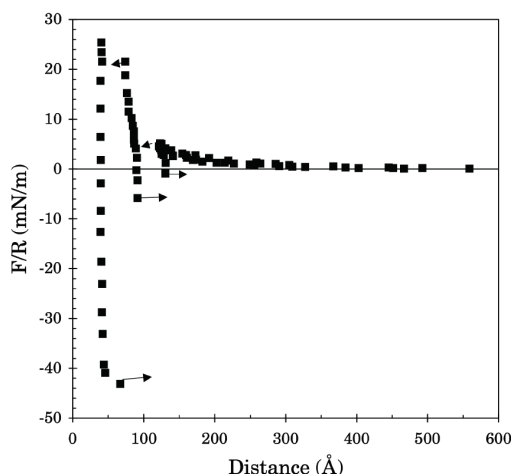
Ezekkel az eredményekkel összhangban a csillám felszínen végzett röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (ESCA) mérések is az adszorbeált AM-MAPTAC-1 jelentős mértékű deszorpcióját jelzik nagyobb tenzidkoncentrációknál [73].

Nagyobb töltéssel rendelkező polielektrolitok, valamint jelentős szegmens/felület affinitás esetén a deszorpció sebessége jelentősen csökkenhet ellentétes töltésű tenzidek jelenlétében nem túl nagy ionerősségek esetén. Ugyanezeknél a rendszereknél különböző határfelületek esetén az adszorpciós réteg jelentős duzzadását figyelték meg nagyobb tenzidkoncentrációknál [74-75]. A jelenség azzal kapcsolatos, hogy a polielektrolitok töltésének növelésével egyre kompaktabb előadszorbeált polimer rétegek jönnek létre [58, 61, 66]. A tenzidmolekulákkal való kölcsönhatás a felülettel érintkezésben lévő

polimer szegmensek számát jelentősen csökkentheti, ami az adszorbeált réteg duzzadásához vezet. Ugyanakkor minél nagyobb a polielektrolit töltése, annál több felület/szegmens kontaktust kell felbontani egy adszorbeált makromolekula eltávolításához, ami megnöveli a deszorpció aktiválási energiáját.

- **Felületi polielektrolit/tenzid asszociátum struktúrák**

A vizsgált rendszerek egy részénél az előadszorbeált polielektrolit rétegek tenzidek által indukált deszorpciója nem jelentős, legalábbis a praktikusan mérhető időskálán belül (napok, hetek alatt). Ezekben az esetekben változatos felületi struktúrákról számoltak be a kutatók [76].



**9. ábra:** Előadszorbeált PCMA réteget tartalmazó csillám felületek között ható normalizált erő a felületek közti távolság függvényében. Az erőmérés  $10^{-4}$  M KBr és 1.6 mM NaDS jelenlétében történt. A nyilak a mérés közben történő ugrásokat jelzik az erő-távolság függvények következő mechanikailag stabil tartományába.

Az egyik legérdekesebb határfelületi szerkezetet a csillám felszínen előadszorbeált [2-(propioniloxi)etil]-trimetil-ammonium-klorid (PCMA) rétegeken történő NaDS adszorpció esetében figyelték meg [77]. Ebben az esetben a PCMA –lén egy nagy töltéssűrűségű polielektrolit– kompakt adszorbeált réteget képez a csillám felszínen alacsony ionerősség esetén. NaDS jelenlétében, amint az a 9. ábrán is látható, a felületi rétegek között ható erő periodikusan oszcillál (taszítás és vonzás között) a felületek közötti távolság függvényében. Claesson és munkatársai szerint ez a viselkedés a határfelülettel párhuzamos hexagonális alapegységekből felépülő felületi PCMA/NaDS aggregátumok megjelenésére utal [77-78]. Ezek a felületi aggregátumok nagyon stabilak (több nap alatt sem figyelték meg deszorpciót a közeggel történő érintkezés során).

Kisszögű neutron és röntgen szórás mérések alapján az oldatfázisban (polielektrolitra és tenzidre nézve tömény oldat esetén) kialakuló PCMA/NaDS aggregátumok is hexagonális szerkezetűek [38].

A felületi PCMA/NaDS aggregátumok kialakulása miatt a kompakt PCMA rétegekhez tartozó szegmens/felület kontaktusok egy jelentős része megszűnik. AFM mérések arra utalnak, hogy az eredetileg sima polielektrolit adszorpciós réteg a tenzid jelenlétében átalakul és a nagyobb polielektrolit/tenzid aggregátumok megjelenése miatt egyenetlenebb lesz [78].

#### *III.2.4 Adszorpció polielektrolit/tenzid elegyekből*

Elegyekből történő adszorpció vizsgálatára csak elvétve találni az irodalomban példát a korábbiakban már említett okok miatt. A mérések általában csak a kevésbé turbid kis vagy nagy tenzidkoncentrációknál reprodukálhatóak. Az eredmények azt mutatják, hogy az előadszorbeálódott rétegeken történő tenzidkötődés eredményeképpen kialakult felületi rétegek más szerkezetűek, mint az elegyekből történő adszorpció során képződött határfelületi tartományok [79-80]. Például az előbbiekben tárgyalt PCMA/NaDS elegyekből történő adszorpció során nem képződnek hexagonális szerkezetű polielektrolit/tenzid aggregátumok a csillám felületen. Mindezek a megfigyelések az ellentétes töltésű makromolekulákat és tenzideket tartalmazó felületi rétegek nem-egyensúlyi voltára utalnak. A köztes tenzidkoncentrációknál az adszorbeált mennyiség folyamatos növekedése, azaz az polielektrolit/tenzid elegy felületen történő fázisszeparációja figyelhető meg [79].

## IV. Célkitűzések

### ***Polielektrolitok és tenzidek asszociációja oldatfázisban***

Mivel a polielektrolit/tenzid komplexképződés mechanizmusát megvilágító tenzid kötési izoterma kísérletileg nehezen meghatározható, új módszer kidolgozását tűztem ki célul a polielektrolit molekulákhoz megkötött tenzid mennyiségének a mérésére. A munka során az oldószer molekulák izotóp szubsztitúciójának a gyenge polielektrolitok és ellentétes töltésű amfipatikus anyagok kölcsönhatására gyakorolt hatását is vizsgáltam. Erre azért volt szükség, mert a polielektrolit/tenzid elegyekre vonatkozó kisszögű neutron szórás és neutron reflektivitás mérések értékelésénél elterjedt az a gyakorlat, hogy a gyenge polielektrolitok töltése nehéz vízben és normál vízben egy adott  $pD=pH$  értéknél azonosnak vehető [1, 20]. Mivel ezekben a vizsgálatokban a komplexképződés mechanizmusára és a komplexek szerkezetére vonatkozóan ellentmondásos következtetésekkel találkozhatunk, fontos volt az előbb említett feltevés helyességének ellenőrzése.

Az irodalmi előzmények alapján az is megállapítható, hogy ellentét feszül az elméleti és szimulációs tanulmányok jóslatai és a kísérleti megfigyelések között. Nem értelmezhető az elméleti munkák alapján, hogy mi lehet az oka a gyakran tapasztalt nem-egyensúlyi állapotok kialakulásának. Ezen felül az irodalom nem egységes abban a kérdésben, hogy az inert elektrolit jelenléte hogyan befolyásolja a kétfázisú összetétel tartomány szélességét (csökkenti vagy növeli).

Az említett kérdések és ellentmondások tisztázása inspirált arra, hogy a polielektrolit/tenzid komplexképződés egy új értelmezését adjam meg. Ugyanakkor, a kutatásaim fontos célja volt a polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságainak gyakorlati szempontból is megvalósítható szabályozása.

### ***Polielektrolitok és tenzidek asszociációja határfelületeken***

A tömbfázisbeli komplexképződéshez hasonlóan az ellentétesen töltött makromolekulák és amfipatikus anyagok felületi asszociációjával kapcsolatosan is sok a tisztázatlan kérdés. A levegő/oldat határfelületek esetén például nem értelmezhető egyértelműen az, hogy a felületi feszültség hogyan változik a komponensek oldatbeli

koncentrációjával. Nem teljesen világos a felületi asszociáció és az oldatbeli komplexképződés közötti kapcsolat sem.

A kutatás során fontos hangsúlyt kapott az oldatbeli és felületi tulajdonságok párhuzamos és szisztematikus vizsgálata. A polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságainak értelmezésére adott új koncepció például ezeknek a rendszereknek a kísérletileg tapasztalt felületi sajátságait is más megvilágításba helyezi. Ezek az előzmények készítettek arra, hogy a polielektrolit/tenzid elegyek felületi feszültség izotermáinak lehetséges termodinamikai analízisét tanulmányozzam. A szilárd/vizes oldat határfelületekkel kapcsolatban néhány kiválasztott határfelület esetén azt vizsgáltam, hogy a polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó határfelületi rétegek szerkezete és összetétele milyen összefüggésben áll az oldatfázisban lévő komplexek jellegével és a komponensek egyedi adszorpciós tulajdonságaival.

### ***Választott modell rendszerek***

Az értekezésben elsősorban kationos polielektrolitokat és nátrium-dodecilszulfátot (NaDS) tartalmazó vizes elegyeket vizsgáltam. A polielektrolit modelleket tekintve a hangsúly elsősorban az elágazó poli(etilén-imin)-en (PEI) és a lineáris poli(vinil-amin)-on (PVAm) volt. A poliaminok gyenge polielektrolit jellege fontos szempont volt, hiszen az irodalomban eddig főleg erős polielektrolitokat és ionos tenzideket tartalmazó elegyeket vizsgáltak. Az elegyek pH-jának szabályozásával mind a poliaminok töltését, mind pedig a polielektrolit/tenzid komplexek jellemzőit széles határok között változtattam. Ezenfelül a poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDAC) és NaDS elegyét is tanulmányoztam. A PDAC egy –az irodalomban széles körben vizsgált– lineáris és kationos polielektrolit, melynek töltése független a pH-tól.

A munkám célja volt annak feltárása is, hogy hogyan lehet a polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságait szabályozni nem-ionos adalék segítségével. Ezért a PEI/NaDS elegyek tulajdonságait n-dodecil- $\beta$ -D-maltozid ( $C_{12}G_2$ ), valamint polietilénoxid jelenlétében is tanulmányoztam. A felületi tulajdonságokat szilika/vizes oldat és muszkovit csillám/vizes oldat határfelületeken vizsgáltam.



## V. Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek

### V.1 Kísérleti anyagok

#### V.1.1 Polielektrolitok

A dolgozatban leginkább vizsgált modell polielektrolit a hiperelágazó poli(etilén-imin) (PEI). A munka során elsősorban a nagy relatív molekulatömegű,  $M_w = 7.5 \cdot 10^5$  Da, továbbá a felületi erő mérések során az  $M_w = 1.8 \cdot 10^5$  Da relatív molekulatömegű BASF termékeket tanulmányoztam ( $M_w$  a tömeg szerinti átlag relatív molekulatömeg). A PEI egy poliamin, amelyben a primer, szekunder és tercier amincsoportok aránya közelítőleg 1:2:1. Ezt a polimert újabban elterjedten használják különböző génterápiái [81-82], alternáló polielektrolit/tenzid multiréteg [3, 83] és egyéb ipari alkalmazásokban [84].

Munkám során a poli(vinil-amin) (PVAm, BASF) és a poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDAC, Aldrich) vizes oldatát is vizsgáltam különböző körülmények között. A poli(vinil-amin) egy lineáris poliamin, amely kizárólag primer amincsoportokat tartalmaz. A poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) ugyanakkor egy lineáris polielektrolit, amely kvaterner ammónium-csoportokat tartalmaz, így töltése nem függ a pH-tól. A polimerek vizes oldatát kevert ágyas kation és anion cserélő gyantával, valamint dialízis segítségével tisztítottam. A vizsgált minták jellemzőit az 1. táblázatban foglaltam össze.

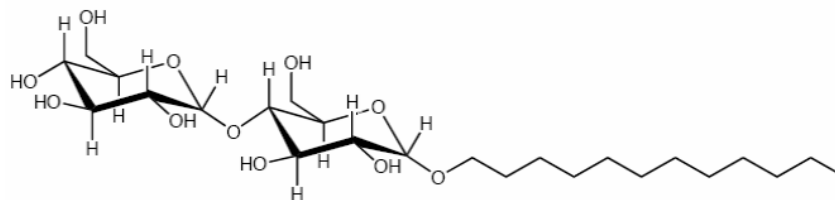
Polimer	$M_w$ (Dalton)	$p_D$
PEI	750000	0.34
PVAm	340000	0.30
PDAC	450000	0.25

**1. táblázat:** A vizsgált polimerek tömeg szerinti átlag relatív molekulatömege ( $M_w$  gyártótól kapott értékek) és poildiszperzitási tényezője ( $p_D$ ). A  $p_D$  értékeket 0.5 M NaCl-ban végzett dinamikus fényszóródás mérésekből (DLS) mérésekből határoztam meg 0.05w%-os polimer oldatok esetén:  $p_D = ((M_w/M_n) - 1) \times (M_w/M_n)$ , ahol  $M_n$  a polimer minták szám szerinti átlag relatív molekulatömege.

#### V.1.2 Tenzidek

A kísérletekben anionos tenzidként nátrium-dodecil-szulfátot (NaDS, Aldrich) használtam. A NaDS-t benzol és etanol 1:1 térfogatarányú elegyből történő kétszeri átkristályosítással tisztítottam. Egyes kísérletekben a poliamin/NaDS elegyekhez n-

dodecil- $\beta$ -D-maltozidot (Sigma) is adtam. Ezt a tenzidet további tisztítás nélkül használtam fel. Az n-dodecil- $\beta$ -D-maltozid (a továbbiakban dodecil-maltozid vagy  $C_{12}G_2$ ) egy nem-ionos tenzid, amelynek szerkezeti képlete a 10. ábrán látható. Az alkil-maltozidokat nagy érdeklődés övezi, mivel biodegradábilisak és az anionos tenzidekhez képest sokkal kevésbé irritálóak a bőrre vagy a szemre nézve. Hasznos jellemzőjük még, hogy természetes alapú szénhidrátokból is előállíthatók [85].

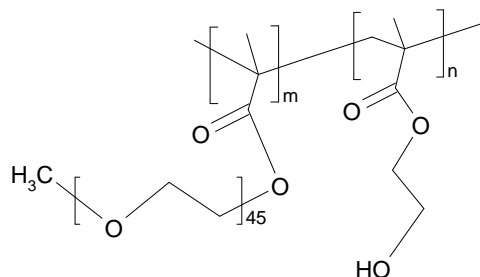


**10. ábra:** Az n-dodecil- $\beta$ -D-maltozid sematikus ábrázolása.

A felületi feszültség mérésekből meghatározott *cmc* értékek (8.2 mM a NaDS és 0.15 mM a  $C_{12}G_2$  esetén) jól egyeznek az irodalomban található értékekkel [86-88]. A *cmc* feletti tenzidkoncentrációknál mért konstans felületi feszültség további biztosítékot jelent a minták megfelelő tisztaságára nézve [46].

### V.1.3 Egyéb anyagok

A polielektrolit/tenzid oldatok felületi feszültség vs. tenzidkoncentráció függvényeinek értelmezése céljából előzetesen semleges polimerek és NaDS vizes oldatát tanulmányoztam. A vizsgált polimerek egy részét különböző relatív molekulatömegű poli(etilén-oxid) minták alkották (PEO:  $M_w = 1000$  (PEO 1K) és  $10^6$  (PEO 1000K) Da). GPC mérések alapján a PEO minták szűk méreteloszlással jellemezhetők:  $M_w/M_n < 1.1$ . Ezenfelül speciális metakrilát alapláncú, és  $M_w=2000$  Da relatív molekulatömegű PEO oldalláncokat különböző sűrűségben tartalmazó fésűs polimereket (C30:  $M_w=1.04 \cdot 10^6$  Da és C100:  $M_w=3.34 \cdot 10^5$  Da minták lásd 11. ábra ) is vizsgáltam. Ez utóbbi polimerek jelentős polidiszperzitással rendelkeznek (GPC mérések alapján  $M_w/M_n > 5$ ).



**11. ábra:** A C100 ( $m/(n+m) = 1$ ) és a C30 ( $m/(n+m) = 0.30$ ) jelű fésűs polimerek szerkezeti képlete.

#### V.1.4 Oldatkészítés

Az oldatsorozatokat megfelelő koncentrációjú és (1 M HCl vagy 1 M NaOH megfelelő mennyiségének hozzáadásával beállított) pH-jú poliamin oldatok és különböző koncentrációjú tenzidoldatok összekeverésével készítettem el. (A PDAC oldatok esetén a pH-t nem változtattam).  $\text{pH}^{\text{in}}$  jelöli a továbbiakban a tenzid nélküli poliamin oldat pH-ját a végső poliamin koncentrációra vonatkoztatva. Az alábbi két keverési módszert alkalmaztam:

- ◆ egyszerű összeöntés (gentle mixing vagy 1:1 mixing): Egyenlő térfogatú polielektrolit oldat és tenzidoldat összeöntése, majd kézzel történő összerázása (egy zárt kuvetta többszöri, gyors le és felfelé történő mozgatásával).
- ◆ megállított áramlásos (stop flow vagy stopped flow) keverés: Egyenlő térfogatú polielektrolit oldat és tenzidoldat összekeverése az Applied Photophysics stop flow keverőberendezése (Model RX 1000) segítségével. A készülékben a két oldat kb. 10 ms alatt elegyedik.

(A potenciometrikus titrálások és a  $\text{pH}^{\text{in}}=10.0$  kezdeti pH-jú PEI oldatokkal folytatott kísérleteknél mágneses keverést is alkalmaztam.) Az előbbieken említett polielektrolit és tenzidoldatok ionerősségét NaCl segítségével szabályoztam (0-100 mM koncentráció tartományban). Az oldatbeli és felületi tulajdonságok leírására irányuló méréseket általában 24 órával az oldatkészítés után végeztem  $t=25.0 \pm 0.1$  °C-on.

#### V.1.5 Modellfelületek

Az ellipszometriás és reflektometriás mérések esetén szilika/vizes oldat határfelületeket vizsgáltam. A szilika felszínét vékony szilícium korong (silicon wafer) termikus oxidációjával készítettem (1000 °C hőmérsékleten). A reflektometriás mérések

esetén  $\approx 100$  nm-es, az ellipszometriás kísérletek esetén pedig  $\approx 40$  nm-es szilika réteget alakítottam ki a szilícium korong tetején. A korongokból megfelelő méretű és közelítőleg téglalap alakú lemezeket vágtam ki, melyeket koncentrált kénsavoldatban áztattam 60 percig. Alapos vizes öblítés után nagy tisztaságú Millipore víz alatt tároltam a lemezeket a mérések megkezdéséig.

A felületi erő (SFA) mérések esetén frissen hasított muszkovit csillám lemezeket alkalmaztam. Valamennyi felületi mérés pormentes, termosztált szobában történt ( $t = 22 \pm 1$  °C).

## V.2 Vizsgálati módszerek I: Oldatbeli tulajdonságok

### V.2.1 Az amincsoportok átlagos protonáltsági fokának meghatározása

A PEI amincsoportjainak átlagos protonáltsági fokát mind normál, mind pedig nehéz vízben meghatároztam NaOH (NaOD)-al és HCl (DCl)-el történő potenciometrikus titrálással. A titrálások nitrogén atmoszféra alatt zajlottak és mind a NaCl, mind pedig a PEI koncentráció konstans ( $c_{PEI} = 500$  mg/dm<sup>3</sup>) volt. A pH-t (pD-t) egy kombinált pH üvegelektroddal Radelkis típusú pH mérőkészülék segítségével mértem  $t = 25.0 \pm 0.1$  °C-on. A mért elektromos erő (EMF) az alábbiak szerint adható meg normál, valamint nehézvízes közeg esetén:

$$EMF = \varepsilon_o + \frac{kT}{e} \ln(\gamma_{H^+} c_{H^+}) - \varepsilon_{Ag/AgCl} - \varepsilon_{diff} \quad (8)$$

$$EMF = \varepsilon_o + \frac{kT}{e} \ln(\gamma_{D^+} c_{D^+}) - \varepsilon_{Ag/AgCl} - \varepsilon_{diff} \quad (9)$$

ahol  $\varepsilon_o$  az üvegelektrodd standard elektródpotenciálja,  $\varepsilon_{Ag/AgCl}$  az Ag/AgCl referencia elektródd elektródpotenciálja,  $\varepsilon_{diff}$  a diffúziós potenciál,  $k$  a Boltzman állandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet és  $e$  az elemi töltés.  $\gamma_{H^+}$  és  $c_{H^+}$  (valamint  $\gamma_{D^+}$  és  $c_{D^+}$ ) a hidrogénion (valamint a deutérium ion) aktivitási együtthatóját és koncentrációját jelölik.

A töltött makromolekulák (nagy méretű ionok vagy makroionok) jelenléte egy kis ionerősségű közegben anomális diffúziós potenciált okozhat [89]. Másfelől, a makroionok környezetében a kis ionok eloszlása inhomogénné válik [90]. Ezeket a problémákat elkerülendő a pH (pD) méréseket 0.1 M NaCl-ban végeztem. (Nagy ionerősség esetén mind a OH<sup>-</sup>, mind pedig a H<sup>+</sup> ionok eloszlása homogénnek tekinthető a

PEI oldatban.) Az *EMF* értékek pH-vá és pD-vé konvertálását, a polimert nem tartalmazó közeg (0.1M NaCl normál, illetve nehéz vízben) NaOH (NaOD)-al, valamint HCl (DCl)-el történő potenciometrikus titrálása segítségével végeztem (a  $H^+$  és  $OH^-$  ionokra vonatkozó aktivitási együtthatók felhasználásával) [91].

A hiperelágazó PEI NaOH (NaOD)-al történő titrálása során egy adott pH-n (pD-n) a poliamin által semlegesített (kötött)  $OH^-$  ionok koncentrációját ( $B_{OH^-}(pH)$ ) számoltam:

$$B_{OH^-}(pH) = c_{OH^-} - ([OH^-] - [OH^-]_0) - ([H^+]_0 - [H^+]) \quad (10)$$

ahol  $c_{OH^-}$  és  $[OH^-]$  az  $OH^-$  ionok teljes bemért és egyensúlyi koncentrációja,  $[H^+]$  pedig a  $H^+$  ionok egyensúlyi koncentrációja.  $[OH^-]_0$  és  $[H^+]_0$  az  $OH^-$  és  $H^+$  ionok kezdeti koncentrációját jelöli a PEI természetes pH-ján. A protonált amincsoportok koncentrációját a PEI természetes pH-ján ( $[EIH^+]_{pH_0}$ ) a kötött  $OH^-$  ionok koncentrációjának telítési értéke adja ( $B_{OH^-}(pH \rightarrow \infty)$ ). Ez a telítési érték a PEI esetében  $\approx pH=11$  valamint  $\approx pD=12$  értékeknél érhető el. Ezek alapján az amincsoportok átlagos protonáltsági fokát ( $\Theta_H$  vagy  $\Theta_D$ ) a természetes pH feletti pH (pD) értékeknél az alábbi összefüggés alapján kaphatjuk meg:

$$\Theta_H = \frac{[EIH^+]}{[EI]_0} = \frac{[EIH^+]_{pH_0} - B_{OH^-}(pH)}{[EI]_0} \quad (11)$$

ahol  $[EI]_0$  az amincsoportok analitikai koncentrációja,  $[EIH^+]$  pedig a protonált amincsoportok egyensúlyi koncentrációját jelöli.

Az amincsoportok átlagos protonáltsági fokát a természetes pH alatti pH (pD) értékeknél HCl (DCl)-el történő titrálással állapíthatjuk meg:

$$\Theta_H = \frac{[EIH^+]_{pH_0} + B_{H^+}(pH)}{[EI]_0} \quad (12)$$

ahol  $B_{H^+}(pH)$  a poliamin által kötött protonok koncentrációját jelenti egy adott pH-n:

$$B_{H^+}(pH) = c_{H^+} - ([H^+] - [H^+]_0) - ([OH^-]_0 - [OH^-]) \quad (13)$$

Itt  $c_{H^+}$  a  $H^+$  ionok teljes bemért koncentrációja.

### V.2.2 A tenzid kötési izotermák meghatározása

A tenzid kötési izotermákat PEI/NaDS elegyek esetében határoztam meg az egyensúlyi dialízis módszerével. A házilag elkészített dialízis cella két db  $\sim 6 \text{ cm}^3$  térfogatú félcellából áll, melyet ( $\sim 12 \text{ cm}^2$  felületű) celofán membrán választ el egymástól. A celofán membránok (PEI-re vonatkozó) permeabilitásának ellenőrzése céljából 0.1 w% PEI oldatot dializáltam vízzel szemben 3 hétig. A PEI koncentráció a vizet tartalmazó félcellában (spektrofotometriás módszerrel [92] mérve) elhanyagolhatónak bizonyult.

A kötött tenzid mennyiségének meghatározásához a félcellák egyikébe 0.1 w% PEI oldatot helyeztem, míg a másikba változó koncentrációjú NaDS oldatot öntöttem. A cellákat folyamatosan forgattam 3 héten keresztül  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. Ezek után a tenzidet tartalmazó félcellában meghatároztam a NaDS egyensúlyi koncentrációját. Az anionos tenzid koncentrációját cetil-trimetil-ammónium-bromid oldattal történő kétfázisú titrálás segítségével állapítottam meg (vizes oldat/kloroform elegy és brómfenol indikátor alkalmazásával). A koncentráció meghatározásának hibája ismételt mérések alapján  $\pm 0.01 \text{ mM}$ -nak adódott. A szabad tenzidmolekulák egyensúlyi koncentrációjából –a tenzidre vonatkozó anyagmérleg alapján– a polimeren kötött tenzid mennyisége számolható. (A kötési izoterma meghatározásának részleteit a VI.1. fejezetben tárgyalom.)

### V.2.3 Elektroforetikus mobilitás mérések

A polielektrolit/tenzid komplexek átlagos elektroforetikus mobilitását Malvern Zetasizer NanoZ készülék segítségével határoztam meg. Az elektroforetikus mobilitás vagy mozgékonyság ( $u_\zeta$ ) az egységnyi elektromos térerősségre ( $E$ ) vonatkoztatott sebességet ( $v_e$ ) jelenti:

$$u_\zeta = \frac{v_e}{E} \quad (14)$$

A méréshez két koherens lézer sugárnyalábra van szükség. A referencia fénynyaláb és a cellában lévő mozgó részecskékről szórt fény között időben változó fáziskülönbség detektálható. Ebből a részecskék átlagos sebessége meghatározható. A méréseket  $t=25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  -on végeztem. A mért elektroforetikus mobilitás értékek relatív hibája  $\sim 5\text{-}10 \text{ } \%$  volt.

Nem vezető, merev és gömb alakú részecskék elektroforetikus mobilitása és elektrokinetikai potenciálja között Henry a következő összefüggést származtatta:

$$u_{\zeta} = \frac{\zeta \varepsilon_r \varepsilon_0}{1,5\eta} f(\kappa a) \quad (15)$$

ahol  $\zeta$  az elektrokinetikai (vagy zeta) potenciál,  $\varepsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $\varepsilon_r$  a közeg relatív permittivitása,  $\eta$  a közeg viszkozitása,  $\kappa$  a Debye-Hückel paraméter (szimmetrikus, inert elektrolit jelenétében  $\kappa^2 = 2c_{el} \cdot e^2 \cdot z^2 / (\varepsilon_r \varepsilon_0 kT)$ , ahol  $c_{el}$  az elektrolit koncentrációja, és  $z$  az elektrolit ionjainak töltésszáma),  $a$  a részecskék sugara és  $f(\kappa a)$  egy korrekciós faktor [93].

A Henry egyenlet csak kis elektrokinetikai potenciálok esetén érvényes és számos egyéb, az elektrosztatikus kölcsönhatások kezelésére vonatkozó egyszerűsítő feltevésen alapul [93]. Ezért a dolgozatban –néhány kivételtől eltekintve– az elektroforetikus mozgékonyág értékeit használom a polielektrolit/tenzid komplexek töltött jellegének jellemzésére.

#### V.2.4 Dinamikus fényszórás (DLS) mérések

A polielektrolit/tenzid komplexek átlagos méretét  $t=25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ -on határoztam meg Brookhaven dinamikus fényszórásmérő készülék segítségével. A mérések  $40\text{--}140^\circ$  közötti szögtartományban történtek. A fényforrás egy 488 nm hullámhosszon működő, vertikálisan polarizált fényt kibocsátó argon-ion lézer volt.

A dinamikus fényszórás kísérletekben az intenzitás-intenzitás autokorrelációs függvényt,  $g_2(q, \tau)$ -t mérjük, majd ezt a normalizált elektromos térerősség autokorrelációs függvényévé ( $g_1(q, \tau)$ ) konvertáljuk a Siegert egyenlet alapján [94] ( $\tau$  a korrelációs időintervallum,  $q = (4\pi n/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$  pedig a szórás vektort jelöli, amelyben  $n$  az oldat törésmutatója,  $\lambda$  a beeső fény hullámhossza, és  $\theta$  a szórási szög.)  $g_1(q, \tau)$  a relaxációs sebesség eloszlásának Laplace transzformációjával van összefüggésben [94]:

$$g_1(q, \tau) = \int_0^\infty G(q, \Gamma') \exp(-\Gamma' \tau) d\Gamma' \quad (16)$$

melyben  $\Gamma$  a relaxációs sebesség. A  $g_1(q, \tau)$  autokorrelációs függvények analíziséhez több numerikus módszert is alkalmaztam. Az úgynevezett CONTIN módszer segítségével az eloszlás jellegét lehet tanulmányozni [94]. A vizsgált polielektrolitok és

polielektrolit/NaDS komplexek a CONTIN módszer alapján polidiszperznek bizonyultak, széles unimodális eloszlással.

A diffúziós együttható meghatározására az unimodális eloszlások esetén alkalmazható másodrendű kumuláns expanziós módszert használtam [94]. A módszer szerint a látszólagos diffúziós együttható ( $D_{app}$ ) az átlagos relaxációs sebességből ( $\bar{\Gamma}'(q)$ , első kumuláns) származtatható:

$$D_{app}(q) = \frac{\bar{\Gamma}'(q)}{q^2} \quad (17)$$

A V.1.1 fejezetben tárgyalt  $p_D$  polidiszperzitás faktort az úgynevezett második kumuláns adja:

$$p_D = \frac{\int_0^\infty (\Gamma' - \bar{\Gamma}')^2 G(\Gamma') d\Gamma'}{\bar{\Gamma}'^2} = u \cdot (1 + u) \quad (18)$$

ahol  $u = ((M_w/M_n) - 1)$ ,  $M_n$  és  $M_w$  pedig a relatív molekulatömeg szám szerinti és tömeg szerinti átlagát jelölik.

$D_{app}$  elvben a rotációs és translációs mozgásokat is magában foglalja. A translációs kollektív diffúziós együttható ( $D_{coll}$ ) a látszólagos diffúziós együttható 0 szórási vektorra történő extrapolációjával kapható meg:  $D_{coll} = D_{app}(q \rightarrow 0)$  [94]. A polielektrolit molekulák translációs diffúziós együtthatója  $D_0$ ,  $D_{coll}$  végtelen híg oldatra történő extrapolációjából határozható meg az alábbi egyenlet szerint [95]:

$$D_{coll} = D_0(1 + k_D c) \quad (19)$$

ahol  $k_D$  egy konstans,  $c$  pedig a polielektrolit koncentrációja. A kísérletekben azt a lehető legkisebb polielektrolit koncentráció tartományt alkalmaztam, ahol a fényszórás mérések még lehetővé tették  $D_{coll}$  megfelelő pontosságú meghatározását. Feltételezve, hogy ekkor a (19) egyenletben a második tag elhanyagolható és a polielektrolit/tenzid komplexek gömb alakúak, az átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérő ( $d_H$ ) az Einstein-Stokes összefüggés alapján számolható:

$$D_{coll} = kT/(3\pi\eta d_H) \quad (20)$$

ahol  $\eta$  a közeg viszkozitása. A mérések előtt az oldatokat  $0.8 \mu m$  átmérőjű szűrőmembrán segítségével szűrtem. Ismételt mérések alapján  $d_H$  relatív hibája az



alacsony tenzidkoncentrációknál ~10-15% volt, nagy tenzidfeleslegben pedig ~3-5%-nak bizonyult.

### V.2.5 Koaguláció kinetika mérések

A polielektrolit/tenzid részecskék aggregációjának folyamatát különböző ionerősségeknél koaguláció kinetika mérésekkel követtem nyomon. A mérésekhez megállított áramlásos keveréssel készült polielektrolit/NaDS elegyeket használtam (rögzített polimer koncentráció és változó tenzidkoncentráció mellett). A mérés során a polielektrolit/tenzid elegyet azonos térfogatú (és változó koncentrációjú) NaCl oldattal elegyítettem az Applied Photophysics stop flow keverőberendezése segítségével, és az abszorbancia változását detektáltam az elegyítéstől számított rövid intervallumon (30 s) keresztül Perkin-Elmer spektrofotométerrel. Az abszorbancia méréseket  $\lambda=480$  nm hullámhosszon végeztem.

A kolloid részecskék koagulációjának kezdeti szakasza másodrendű kinetikával közelíthető [44]:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2 \quad (21)$$

ahol  $k$  a sebességi állandó, és  $n$  a térfogategységben lévő részecskék száma.

Ha az aggregálódó részecskék mérete elhanyagolható a fény hullámhosszához képest, akkor az abszorbancia vs. idő ( $Ab$  vs.  $t$ ) függvény deriválásával a koaguláció kezdeti szakaszához tartozó sebességi állandó (pontosabban egy azzal arányos konstans  $k^x$ ) meghatározható:

$$\left[ \frac{dAb}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = k^x = C \cdot k \quad (22)$$

ahol  $C$  a primer részecskék koncentrációjától, térfogatától és optikai állandóktól függő konstans [44].

A munka során fontos volt a megfelelő polimer koncentráció kiválasztása, amely lehetővé teszi a különböző pH-n és tenzidkoncentrációknál végzett mérések összehasonlítását. Az előkísérletek alapján a 0.025 w% PEI-t, 0.05 w% PVAm-t és 0.05 w% PDAC-ot tartalmazó, megállított áramlásos keveréssel készült elegyek bizonyultak optimálisnak a koaguláció kinetikai mérésekhez.

Azt tapasztaltam, hogy 0.6 M NaCl koncentráció felett a nagyobb tenzidkoncentrációk esetén már a nátrium-dodecil-szulfát oldatból történő kiválása is megfigyelhető. Ugyanakkor a sóoldatoknak az alkalmazott legtöményebb (polimer nélküli) NaDS oldattal történő elegyítése után az abszorbancia a kísérleti hibán belül nem változott időben a  $c_{\text{NaCl}} \leq 0.5$  M koncentrációk esetén. Ezért a koaguláció kinetikai méréseket ez utóbbi NaCl koncentráció tartományban végeztem.

### ***V.3 Vizsgálati módszerek II: Határfelületi tulajdonságok***

#### *V.3.1 Szilika/oldat határfelület*

##### *V.3.1.1 Reflektometria*

A PEI adszorbeált mennyiségének meghatározására Dijt standard reflektometriás módszerét használtam [96-97]. A méréseket  $t=22 \pm 1$  °C hőmérsékleten végeztem házilag épített speciális áramlási cellában (stagnation point flow cell). Stacionárius esetben a szilárd/oldat határfelületre irányuló fluxus a következőképpen adható meg [96-97]:

$$J_o = 0.776\nu^{1/3}R^{-1}D^{2/3}(\bar{\alpha} \text{Re})^{2/3}c \quad (23)$$

ahol  $\nu$  a kinematikus viszkozitás,  $R$  az áramláshoz használt cső sugara,  $D$  a diffúziós együttható,  $\bar{\alpha}$  (dimenzió mentes) áramlás intenzitás paraméter és  $\text{Re}$  a Reynolds szám.

A kísérletek során egy lézerforrás síkban polarizált fényt bocsát ki, ami visszaverődik a reflektometriás cellában. A visszaverődött fény beesési síkkal párhuzamos és arra merőleges komponenseinek intenzitása (s és p) külön-külön detektálható fotódiódák segítségével. A reflektometriás jel ( $S$ ) az  $S=f(R_p/R_s)$  összefüggéssel adható meg, ahol  $f$  készüléktől függő állandó,  $R_p$  és  $R_s$  pedig a párhuzamos és merőleges komponensek reflektivitásai.

Ha a közeg áramlik a felület felé, akkor a kezdeti  $S_o$  jel változatlan marad. Ha azonban egy adszorbeálódó komponenst is tartalmazó oldat áramlik a felületre, akkor a reflektometriás jel  $\Delta S$ -el megváltozik.  $\Delta S$  arányos az adszorbeált mennyiséggel ( $\Gamma$ ) [97]:

$$\Gamma = \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\Delta S}{S_o} \quad (24)$$

Itt  $A_s$  egy érzékenységi tényező, amely Hansen módszere alapján számolható (homogén és izotróp szilika, valamint homogén és izotróp adszorbeált rétegeket feltételezve) [98].

$A_s$  függ a beesési szögtől ( $\theta_i$ ), a fény hullámhosszától ( $\lambda$ ), valamint a hordozó szilícium, a szilika réteg, az adszorbeált réteg és az oldat törésmutatójától, továbbá a polimer oldat törésmutató inkrementumától ( $dn/dc$ ). PEI oldat esetén  $n_{Si}=3.80$ ,  $n_{SiO_2}=1.46$ ,  $n_{ads}=1.36$ ,  $n_{oldat}=1.33$ ,  $dn/dc_{PEI}=0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  [99],  $\theta_i=70^\circ$  és  $\lambda=632.8 \text{ nm}$  értékeket használtam. Az  $n_{Si}$ ,  $n_{SiO_2}$ ,  $n_{ads}$  törésmutató értékeket független ellipszometriás mérések alapján állapítottam meg.

A mérések nagy részében a polimer oldatot közvetlenül az ugyanolyan pH-jú és ionerősségű közeg áramoltatása után kezdtem el a reflektometriás cellába áramoltatni. A PEI "egyensúlyi" adszorbeált mennyiségét 20 percig tartó mérések alapján becsültem ( $I(t \rightarrow \infty)$ ). Az ily módon meghatározott adszorbeált mennyiség 10-50 ppm koncentráció tartományban nem függött a PEI koncentrációjától. A pH-nak a reflektometriás alapvonalra gyakorolt hatása (állandó NaCl koncentráció mellett) elhanyagolható volt.

### V.3.1.2 Ellipszometria

A PEI és PEI/NaDS oldatok adszorbeált mennyiségét, továbbá adszorbeált rétegének vastagságát ellipszometriás mérésekkel jellemeztem. A mérések során egy sík felületről visszaverődő -elliptikusan polarizált- fénynyaláb polarizációjában történő változásokat detektáljuk. A polarizált fény a beesési síkkal párhuzamos és arra merőleges két hullám (s és p) szuperpozíciójának tekinthető. A visszaverődés során a két komponens fázisa eltolódik ( $\Delta$ ) és amplitúdójuk egymáshoz viszonyított aránya is megváltozik ( $\tan \Psi$ ). Az úgynevezett ellipszometriás szögek,  $\Psi$  és  $\Delta$ , a két hullám komponens Fresnel együtthatóival ( $r_p$  és  $r_s$ ) állnak kapcsolatban [100]:

$$\tan \Psi \exp i\Delta = \frac{r_p}{r_s} \quad (25)$$

A munka során egy ELX-04 Minsearch ellipszométert használtam (Riss EllipsometerBau GmbH, Ratzeburg, Germany). A kísérleteket  $t=22 \pm 1^\circ \text{C}$  hőmérsékleten végeztem  $\theta=70^\circ$  beesési szögnél,  $\lambda=632.8 \text{ nm}$  hullámhosszú lézer segítségével.

Először a közeggel (NaCl oldat) érintkezésben lévő szilika/oldat határfelületre mértem az ellipszometriás szögeket. Ezután következtek a PEI, NaDS vagy PEI/NaDS oldatokra vonatkozó mérések. Az egyensúlyi adszorpciók sajátságok meghatározása végett a  $\Psi$  és  $\Delta$  szögek időbeli változását 60 percig mértem egy adott összetétel esetén.

(Ezalatt az időtartam alatt  $\Psi$  és  $\Delta$  időbeli változása a mérési hibával összemérhetővé vált). A kísérletek egy részében az irreverzibilisen (elő)adszorbeálódott PEI rétegekre történő NaDS adszorpciót is tanulmányoztam. Ebben az esetben 30 percig történő PEI adszorpció után hoztam érintkezésbe a szilika felületet a NaDS oldattal (a PEI oldat gyors eltávolítása és a felület közeggel történő mosása után).

Az adszorbeált réteg törésmutatója és vastagsága ( $n_{ads}$  és  $d_{ads}$ ) a mért  $\Psi$  és  $\Delta$  értékekre történő nemlineáris illesztési eljárással (numerikus úton) határozható meg (homogén és izotróp szilika, valamint homogén és izotróp adszorbeált rétegeket feltételezve) [101-104]. Két komponenst tartalmazó oldat esetén az adszorbeált mennyiség a következőképpen számolható [105]:

$$\Gamma = \frac{(n_{ads} - n_b) \cdot d_{ads}}{dn/dc} \quad (26)$$

ahol  $n_b$  az oldat törésmutatója,  $dn/dc$  pedig az adszorbeálódó komponens törésmutató inkrementuma.

Ha polimert és tenzidet is tartalmaz az adszorpciós réteg, akkor csak a két komponens kumulatív adszorbeált mennyiségére jellemző optikai adszorpció  $(n_{ads} - n_b) \cdot d_{ads}$  határozható meg. A szilika/(PEI/NaDS elegyek) határfelületi rétegei esetén az ismételten mért értékek alapján  $n_{ads}$  és  $d_{ads}$  értékek relatív hibája ~10 %-nak adódott. Ugyanakkor az  $(n_{ads} - n_b) \cdot d_{ads}$  értékek relatív hibája 1% körüli volt.

### V.3.1.3 Áramlási potenciál mérések

A szilika/vizes oldat határfelület elektrokinetikai potenciálját (PEI jelenlétében vagy anélkül) áramlási potenciál mérésekkel határoztam meg különböző elektrolit koncentrációknál (0.001, 0.01 és 0.1 M NaCl). A méréseket egy Electrokinetic Analyser (Anton Paar, KG, Graz, Austria) téglalap alakú cellájában végeztem  $t=22 \pm 1$  °C hőmérsékleten. Az alkalmazott nyomáskülönbség ( $\Delta P$ ) hatására a közeg a sík szilika felszínének közötti kapilláris csatornában áramlik szabályosan váltakozó irányban. Ennek következtében a csatorna két vége között potenciálkülönbség ( $\Delta U$  áramlási potenciál) mérhető Ag/AgCl elektródok segítségével. PEI oldatok esetén a 15 perc adszorpció után mért áramlási potenciál értékeket használtam. Az áramlási potenciálból az

elektrokinetikai potenciál ( $\zeta$ ) az alábbi összefüggés alapján számolható (abban az esetben, ha a felületi vezetés elhanyagolható):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \Delta U \cdot K_L}{\varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \cdot \Delta P} \quad (27)$$

ahol  $K_L$  a közeg specifikus vezetőképessége.

### V.3.2 Muszkovit csillám/oldat határfelület

#### V.3.2.1 Felületi erő mérések (SFA)

A felületi erő mérések az adszorbeált réteget tartalmazó felületek közötti kölcsönhatásokról és a komprimált adszorbeált rétegvastagságról nyújtanak információt (ez utóbbi mennyiség értéke kisebb, mint az ellipszometriásan meghatározható  $d_{ads}$ ). A muszkovit csillám felszínek között vizes közegben ébredő erőket adszorbeált PEI és tenzidmolekulák jelenlétében a Mark IV típusú készülékkel határoztam meg (SFA Mark IV) [106]. A berendezés segítségével két csillám felület közötti erőt mérjük, melyek keresztezett hengeres geometriában helyezkednek el a megfelelő oldattal feltöltött mérőcellában. A felső félhenger egy piezoelektromos kristályhoz kapcsolódik, az alsó pedig egy rugóhoz. A hengerek közötti távolság szabályozásának és mérésének, valamint az erőmérésnek a részletei a [107-108] referenciákban találhatók meg. A felületi erő mérések eredményeit a keresztezett hengeres geometriára vonatkozó átlag sugár ( $R$ ) normálva adtam meg ( $F/R$ ) és ezt ábrázoltam a felületek közti távolság,  $D$  függvényében. A távolságok meghatározásának hibája kb. 2 Å, az  $F/R$  értékek detektálási határa  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  N/m volt.

Ha egy adott távolságnál a  $dF/dD$  érték nagyobbá válik, mint a rugóállandó, akkor a rendszer instabillá válik és átugrik az erő vs. távolság függvények következő mechanikailag stabil tartományába.

A kísérletek során előadszorbeálódott PEI rétegekkel borított csillámlapok közötti erőt mértem a távolság függvényében NaDS oldat jelenlétében, valamint tenzidoldat nélkül (10 mM NaCl közegben). A PEI molekulák 30 percig történő adszorpciója után ( $c_{PEI}=20$  ppm, 10 mM NaCl) a csillámlapokat 10 mM NaCl-al mostam 10 percig. Ezután helyeztem a csillámlapokat a felületi erőt mérő cellába és a cellát feltöltöttem az adott oldattal. Az oldatok pH-ja minden esetben pH=5.7 volt.

A DLVO elmélet alapján származtatott erő vs. távolság függvényeket illesztettem a mért görbékre. A töltött felszínek között vizes közegben fellépő taszító erő távolság függését a nemlineáris Poisson–Boltzmann elmélet alapján számoltam. Az oldatok rögzített ionerősség értékei mellett a Stern potenciál értéke illesztési paraméter volt. A van der Waals erő számításához a nem-retardált Hamaker konstanst  $2 \cdot 10^{-20}$  J értéken rögzítettem. A számítások során feltételeztem, hogy mind a van der Waals, mind pedig a diffúz elektromos kettősrétegből származtatott erők a komprimált adszorbeált réteg kiterjedésének megfelelő távolságról erednek (azaz  $(F/R)^{\text{mért}}(D_{\text{kompr.ads}}) = (F/R)^{\text{illesztett}}(0)$ , ahol  $D_{\text{kompr.ads}}$  a komprimált adszorbeált réteg vastagság,  $(F/R)^{\text{mért}}$  és  $(F/R)^{\text{illesztett}}$  a mért és illesztett erőket jelentik.)

### V.3.3 Levegő/vizes oldat határfelület

#### V.3.3.1 Felületi feszültség mérés

A felületi feszültséget függőcsepp módszerrel mértem egy „házi építésű” cseppprofil analizátor segítségével [109]. A méréseket  $t = 25.0 \pm 0.1$  °C-on végeztem. A párolgás okozta csepptérfogat csökkenés minimalizálása céljából egy oldattal megnedvesített szűrőpapírt helyeztem el a cellában a mérések ideje alatt. A megfelelően megvilágított függő csepről rendszeres időközönként (3 s) egy videokamera segítségével kép készült. A felületi feszültség a csepp kontúrjából, a Laplace egyenlet segítségével számolható:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (28)$$

ahol  $\sigma$  a felületi feszültség,  $R_1$  és  $R_2$  a fő görbületi sugarak, és  $\Delta p$  a nyomáskülönbség a levegő/víz határfelületen.

Az egyensúlyi felületi feszültséget a  $\sigma - \log(t)$  függvények extrapolációjából határoztam meg ( $\pm 0.2$  mNm<sup>-1</sup> pontossággal). A mérések előtt a rendszer tisztaságát a 2-szer desztillált víz felületi feszültségének mérésével ellenőriztem.

## VI. Kationos polielektrolitok és anionos tenzidek asszociációja oldatfázisban

Ebben a fejezetben a kationos polielektrolitokat és NaDS-t tartalmazó elegyek oldatbeli tulajdonságaira vonatkozó kutatási eredményeimet foglalom össze. Az 1. alfejezetben az ellentétesen töltött polielektrolit molekulákon kötött tenzid mennyiségének kísérleti meghatározására kidolgozott új módszert mutatom be. Ezt követi az oldószer izotóp szubsztitúciójának a gyenge polielektrolitok és ionos tenzidek asszociációjára kifejtett hatásának elemzése a 2. alfejezetben. A 3.-7. alfejezetekben a polielektrolit/tenzid komplexképződés egy új értelmezését és annak következményeit tárgyalom.

### ***VI.1 Új módszer ionos tenzidek ellentétes töltésű polielektrolitokon kötött mennyiségének meghatározására (10. közlemény)***

#### *VI.1.1 A kötési izoterma hagyományos mérési lehetőségei és ezek korlátai*

A tenzid adott polimerre vonatkozó kötési izotermája a makromolekula/tenzid kölcsönhatás mechanizmusára vonatkozó alapvető termodinamikai információt hordozza. Ezen felül a kötött tenzid mennyiségének ismerete a polielektrolit/tenzid elegyek oldatbeli és felületi tulajdonságaira vonatkozó kísérletek eredményeinek értékelésében és megértésében is nagyon fontos. Az ionos tenzidek kötési izotermájának kísérleti meghatározása hagyományosan az egyensúlyi tenzidaktivitás mérésén alapszik. Ha az egyensúlyi tenzidkoncentráció kisebb, mint a *cmc*, akkor az egységnyi tömegű polimeren megkötött tenzid mennyiségét (*B*) az alábbi összefüggés alapján számolhatjuk [16, 90]:

$$B = \frac{c_o - \langle e^y \rangle c_e}{c_p} \quad (29)$$

ahol  $c_o$  a tenzid analitikai koncentrációja,  $c_e$  az egyensúlyi tenzidkoncentráció (egy polimert nem tartalmazó referenciarendszerben [90]) és  $c_p$  a polimer koncentrációt jelöli.  $\langle e^y \rangle$  egy korrekciós faktor (melyben  $y$  a dimenziómentes elektrosztatikus potenciál lokális értéke és a  $\langle \rangle$  zárójel térátlagot jelent), ami a tenzidionoknak a töltött makroionok (polielektrolit/tenzid komplexek) körüli inhomogén eloszlásával kapcsolatos [90].

Egyszerű megfontolások alapján megmutatható, hogy az  $\langle e^y \rangle$  faktor jó közelítéssel egynek vehető, ha a méréseket nagy ionerősség mellett végezzük, vagy ha a polielektrolit töltése nem túl nagy. Ebben az esetben a tenzid polimeren kötött mennyisége az alábbi összefüggés alapján számolható:

$$B = \frac{c_o - c_e}{c_p} \quad (30)$$

Az egyensúlyi tenzidaktivitás meghatározásának módszerei az eddigi gyakorlat szerint két fő csoportba oszthatóak [5]. Az úgynevezett indirekt módszerek a tenzid egyensúlyi koncentrációjának meghatározásán alapulnak a polimert nem tartalmazó oldatban. Ide tartozik az ultraszűrés, ultracentrifugálás vagy az egyensúlyi dialízis. Ezeknél a módszereknél komoly gondot jelenthet a tényleges szeparálás a polimerek polidiszperzitása miatt. Egy másik probléma, hogy az egyensúlyi dialízis kísérleteknél az egyensúly beállta nagyon hosszú időt vehet igénybe (hetek vagy hónapok). Kihívást jelenthet még a tenzid koncentrációjának pontos meghatározása (spektrofotometriás vagy egyéb módszerekkel). Ez különösen igaz polielektrolit/tenzid rendszerek esetén, ahol már akár  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> tenzidkoncentrációnál is tapasztalható tenzidkötődés [2].

A kötési izotermák kísérleti meghatározásának egy másik módját az úgynevezett direkt módszer képezi. Ennek lényege, hogy az ionos tenzid közepes aktivitását a polimer/tenzid elegyben közvetlenül mérjük tenzidion szelektív elektród és egy megfelelő referencia elektród segítségével. Ez a módszer rendkívül érzékeny, és akár  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> tenzidkoncentráció detektálására is alkalmas. A legutóbbi kutatások szerint viszont az ellentétes töltésű polielektrolitok jelenlétében mért tenzidaktivitások pontossága megkérdőjelezhető a polielektrolit/tenzid komplexek elektród membránon történő adszorpciója miatt [19].

### VI.1.2 A tenzid kötési izoterma meghatározásának egy alternatív lehetősége

Elvben létezik a kötési izotermának olyan meghatározási módja is, amely nem az egyensúlyi tenzidaktivitás mérésén alapszik. Tegyük fel, hogy létezik egy olyan fizikai-kémiai mennyiség,  $X$ , ami a kötött tenzid mennyiségének ( $B(c_e)$ -nek) monoton függvénye. Ha ezt a mennyiséget megmérjük két különböző rögzített polielektrolit koncentráció mellett ( $c_{p,1}$  és  $c_{p,2}$ ) a tenzidkoncentráció függvényében, akkor a két polimer



koncentrációnál mért  $X$  értékek azonos kötött tenzid mennyiségnél, de különböző analitikai tenzidkoncentrációnál lesznek egyenlők ( $c_{o,1}, c_{o,2}$ ):

$$X_{c_{p,1}}^{c_{o,1}}(B(c_e)) = X_{c_{p,2}}^{c_{o,2}}(B(c_e)) \quad (31)$$

Ekkor az egyensúlyi tenzidkoncentráció és a kötött tenzid mennyisége az alábbi egyenletek alapján határozható meg:

$$B = \frac{c_{o,1} - c_e}{c_{p,1}} = \frac{c_{o,2} - c_e}{c_{p,2}} \quad (32)$$

A (31) és (32) egyenletek alkalmazásához az alábbi feltételeknek kell teljesülnie:

- a.) A kötési izoterma nem függ a polielektrolit koncentrációtól.
- b.)  $\langle e^v \rangle \approx 1$ .
- c.) A rendszer egyensúlyban van (a tenzidkötődésre nézve).

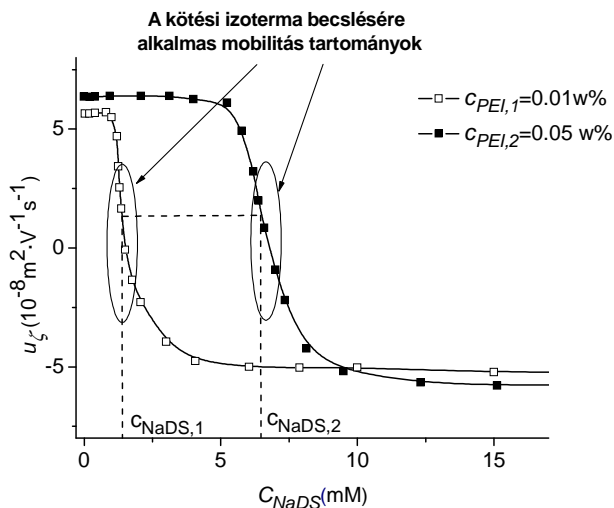
### VI.1.3 A kötött tenzid mennyiségének becslése elektroforetikus mobilitás mérések alapján

A töltött makromolekulák jelenléte vizes közegben jól detektálható elektroforetikus mozgékonyág méréssel. Az ellentétes töltésű amfipatikus anyagokat és makromolekulákat tartalmazó elegyekben a tenzidionok elsődlegesen a polielektrolit molekulák ellentétes töltésű csoportjaihoz kötődnek. A polielektrolit/tenzid komplexek elektroforetikus mobilitása monoton változik a kötött tenzid mennyiségével ezért  $u_\zeta$  alkalmas lehet az előbbi fejezetben tárgyalt  $X$  fizikai-mennyiség szerepére.

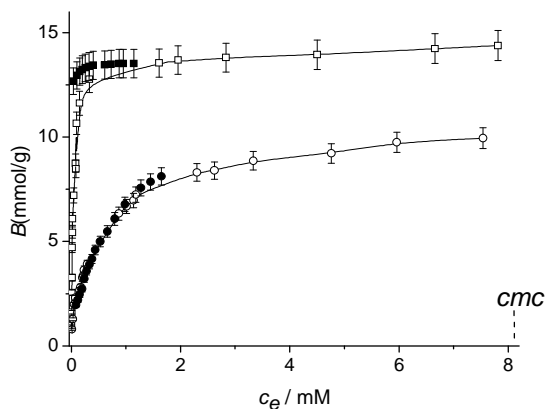
A PEI molekulákon kötött dodecil-szulfát ionok mennyiségének a (31)-(32) egyenletek alapján történő meghatározását a 12. ábra szemlélteti. Az ábrán két különböző PEI koncentrációnál mért  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  függvényt ábrázoltam. Látható, hogy a módszer csak a kis mobilitás tartományban alkalmazható, hiszen itt várható, hogy a (31)-(32) egyenletek alkalmazásához szükséges feltételek teljesülnek. Az előbbieken említett közelítések miatt azonban a (31)-(32) egyenletek alapján számolt kötési izotermákat független módon meghatározott kötési izotermákkal is fontos összevetni.

A 13-14. ábrákon az egyensúlyi dialízis és az elektroforetikus módszer alapján meghatározott kötési izotermákat hasonlítom össze  $\text{pH}^{\text{in}}=4$  és 8 esetén NaCl nélkül (13. ábra), illetve 0.1 M NaCl közegben (14. ábra). Az ábrák alapján megállapítható, hogy a két módszerrel meghatározott tenzid kötési izotermák elfogadható mértékben egyeznek

egymással. Jelentősebb eltérést a két módszer között csak a  $\text{pH}^{\text{in}}=4$ -en NaCl nélkül mért kötési izotermák kezdeti, kis egyensúlyi tenzidkoncentrációkhoz tartozó szakaszánál láthatunk.



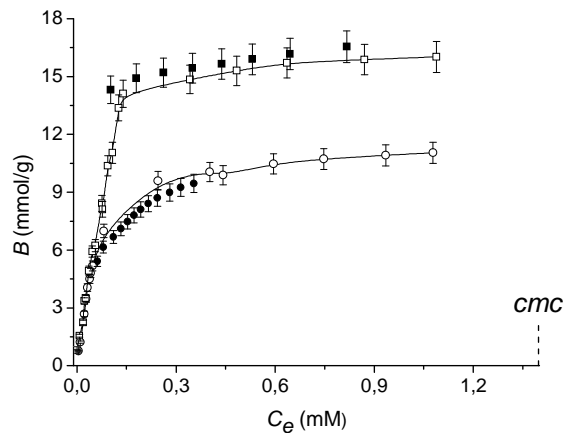
**12. ábra:** A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása a NaDS koncentráció függvényében (hozzáadott NaCl nélkül) két PEI koncentrációnál:  $c_{\text{PEI},1}=0.01$  w% ( $\square$ ) és  $c_{\text{PEI},2}=0.05$  w% ( $\blacksquare$ ),  $\text{pH}^{\text{in}}=4$ . Az ábra szemléletesen szemlélteti a (31)-(32) egyenletek alkalmazásához javasolt elektroforetikus mozgékonytartományt, továbbá az egyenlő mobilitásokhoz tartozó analitikai NaDS koncentrációk meghatározását ( $c_{\text{NaDS},1}$  és  $c_{\text{NaDS},2}$ ) a két PEI koncentrációnál. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  értékek meghatározásának hibájával).



**13. ábra:** A PEI molekulákhoz kötött dodecil-szulfát ionok mennyisége ( $B$ ) a NaDS egyensúlyi koncentrációja függvényében ( $c_e$ ) hozzáadott só nélkül. (A NaDS  $\text{cmc}$ -je 8.2 mM). Egyensúlyi dialízis mérések  $\text{pH}^{\text{in}}=4$  ( $\square$ ) és  $\text{pH}^{\text{in}}=8$  ( $\circ$ ) esetén. (A kísérleti pontokat folytonos vonal köti össze.) Az elektroforetikus módszer alapján ((31)-(32) egyenletek) meghatározott kötési izoterma  $\text{pH}^{\text{in}}=4$  ( $\blacksquare$ ) és  $\text{pH}^{\text{in}}=8$  ( $\bullet$ ) esetén.

A 13-14. ábrák alapján megállapítható, hogy az elektroforetikus módszerrel a kötési izoterma csak egy meghatározott egyensúlyi tenzidkoncentráció tartományban becsülhető. Ez nem meglepő, hiszen ahogy a 12. ábra is szemlélteti, a kötési izoterma számításához szükséges (31)-(32) egyenletek csak egy korlátozott elektroforetikus mobilitás tartományban érvényesek. Éppen ezért az alkalmazott mobilitás tartomány, továbbá az  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  függvények jellege határozza meg, hogy mekkora egyensúlyi tenzidkoncentráció tartományban becsülhető elektroforetikus módszerrel a kötési izoterma. Ez azt is jelenti, hogy a módszer révén meghatározott  $B(c_e)$  függvények termodinamikai analízisre nem alkalmasak, hiszen ehhez a (4) egyenlet alapján pontos kötési izoterma értékekre lenne szükség a kis kötött tenzid mennyiségek és kis egyensúlyi tenzidkoncentrációk tartományában is.

Ugyanakkor a (31)-(32) egyenleteken alapuló elektroforetikus módszer egy egyszerű alternatívát nyújt az eddig ismert indirekt és direkt módszerek mellett a kötési izoterma meghatározására egy köztes egyensúlyi tenzidkoncentráció tartományban. Ez nagyon hasznos lehet akkor, ha a kötött tenzid mennyiségének gyors becslésére van szükség ellentétes töltésű makromolekulát és tenzidet is tartalmazó elegyben. A módszer elvben kiterjeszhető ellentétes töltésű tenzidionok biomakromolekulákhoz kötött mennyiségének megállapítására is.



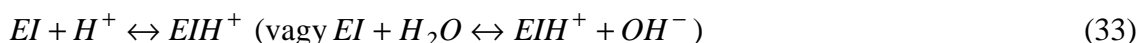
**14. ábra:** A PEI molekulákhoz kötött dodecil szulfát ionok mennyisége ( $B$ ) a NaDS egyensúlyi koncentrációja függvényében ( $c_e$ ) 0.1 M NaCl közegben. (A NaDS  $cmc$ -je 1.4 mM 0.1 M NaCl-ban). Egyensúlyi dialízis mérések  $pH^{in}=4$  ( $\square$ ) és  $pH^{in}=8$  ( $\circ$ ) esetén. (A kísérleti pontokat folytonos vonal köti össze.) Az elektroforetikus módszer ((31)-(32) egyenletek) alapján meghatározott kötési izoterma  $pH^{in}=4$  ( $\blacksquare$ ) és  $pH^{in}=8$  ( $\bullet$ ) esetén.

## ***VI.2 Az oldószer izotóp szubsztitúciójának hatása a PEI/NaDS elegyek sajátságaira (11. közlemény)***

Ebben az alfejezetben azt vizsgáljuk meg, hogy a hiperelágazó PEI molekulák és a dodecil-szulfát ionok asszociációját mennyiben befolyásolja az, hogy normál vagy nehéz vizet alkalmazunk oldószerként. Mindezek előtt azonban a PEI sav/bázis egyensúlyát tárgyalom a kétféle közeg esetén.

### ***VI.2.1 A hiperelágazó poli(etilén-imin) molekulák sav/bázis egyensúlyának leírása***

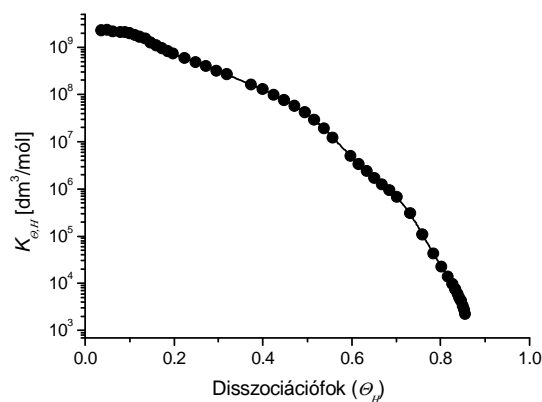
A PEI molekulák protonálódási egyensúlyát egy látszólagos egyensúlyi állandóval ( $K_{\Theta,H}$ ) jellemeztem, amely az amincsoportok átlagos protonáltsági fokának ( $\Theta_H$ ), illetve a pH-nak a függvénye:



és

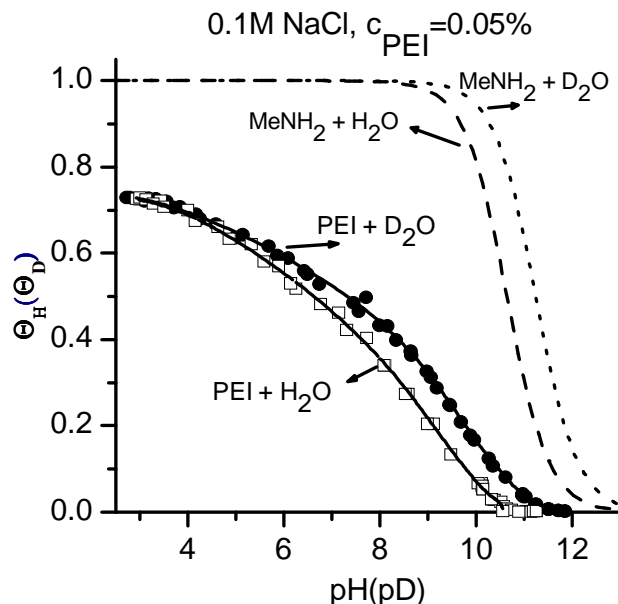
$$[EIH^+]/[EI] = K_{\Theta,H} [H^+] \quad (34)$$

ahol  $EI$  és  $EIH^+$  a semleges és a protonált etilénimin csoportokat jelöli.  $K_{\Theta,H}$ -t 0.1 M NaCl-ban történő sav/bázis titrálások segítségével határoztam meg a (10)-(13) egyenletek alapján. A 15. ábrán  $K_{\Theta,H}$  látható az amincsoportok átlagos protonáltsági fokának függvényében (normál vízben). Kis töltéssűrűség esetén a PEI látszólagos protonálódási állandója a monoaminok bázisállandójához hasonló nagyságrendű. ( $K_{\Theta,H} \cdot K_w \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  25 °C-on, ahol  $K_w$  a víz ionszorzata).  $\Theta_H$  növelése viszont jelentős mértékben befolyásolja  $K_{\Theta,H}$  értékét:  $\Theta_H=0$  és 0.8 között 6 nagyságrendet csökken a látszólagos protonálódási állandó értéke.



**15. ábra:** A látszólagos protonálódási állandó  $K_{\Theta_H}$  az amincsoportok átlagos protonáltsági fokának ( $\Theta_H$ ) függvényében 0.1M NaCl közeg (normál víz) esetén. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $K_{\Theta_H}$  értékek meghatározásának hibájával).

A 16. ábrán a PEI molekulák átlagos protonáltsági fokát láthatjuk a pH függvényében. Összehasonlításként a metil-aminra vonatkozó adatokat is feltüntettem az ábrán. A kismolekulájú aminok esetében pH=8 körül már gyakorlatilag minden amincsoport protonált formában van jelen. Ugyanakkor a PEI molekulák esetében még a jóval alacsonyabb pH tartományban ( $2 < \text{pH} < 3$ ) is csak az amincsoportoknak kb. háromnegyed része protonált. Ez a megfigyelés a hiperelágazó PEI molekulák molekuláris architektúrájával függ össze. A vizsgált poli(etilén-imin) mintákban a primer, szekunder és tercier amincsoportok aránya közelítőleg 1:2:1. Mivel a legkevésbé bázikusak a tercier amincsoportok, ezek protonálódása a primer és szekunder amincsoportok protonálódása után várható (ez utóbbiak adják az összes amincsoport kb. 75%-át). Ekkor viszont már minden tercier amincsoportot három, töltéssel rendelkező amincsoport vesz körül  $\gamma$  pozícióban, melyek a tercier amincsoport nitrogén atomjára jelentős negatív indukciós hatást fejtenek ki. Ez jelentősen csökkenti a tercier amincsoportok bázikus jellegét, így azok protonálódása csak extrém savas közegben várható.



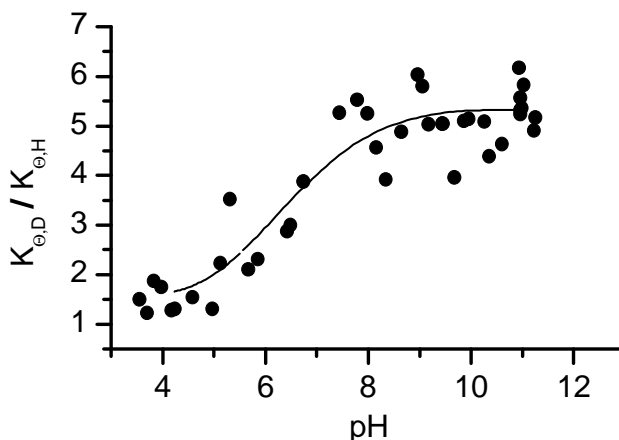
**16. ábra:** A PEI molekulák amincsoportjainak átlagos protonáltsági foka a pH (pD) függvényében normál és nehéz víz esetén 0.1M NaCl közegben. Az ábrán a metil-aminra vonatkozó adatok is fel vannak tüntetve mindkét oldószer esetén. Ez utóbbi esetben a  $pK_{b,H}(\text{MeNH}_2)=3.36$  és  $K_{b,D}/K_{b,H}=3.26$  értékek [110] felhasználásával számolt görbéket láthatjuk, ahol  $K_{b,D}$  és  $K_{b,H}$  a metil-amin nehéz vízben és normál vízben mért bázisállandóit jelölik. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\Theta_H$  ( $\Theta_D$ ) értékek meghatározásának hibájával).

#### VI.2.2 A hiperelágazó poli(etilén-imin) bázikus jellege normál és nehéz vizes közegben

A 16. ábra mutatja a deutérium izotópeffektus hatását a PEI és a metilamin molekulák amincsoportjainak protonálódási egyensúlyára. Az ábra szerint mind a metilamin, mind pedig a poli(etilén-imin) molekulák nagyobb mértékben protonáltak nehézvízes közegben azonos deutérium és hidrogénion aktivitásoknál ( $\text{pH}=\text{pD}$ ). Ez a megfigyelés egyezik azzal az általános tapasztalattal, mely szerint a savak gyengébb savként, a bázisok erősebb bázisként viselkednek nehéz vízben, mint normál vízben [110]. Az izotópeffektus a PEI molekulák esetén a semleges és lúgos pH, míg a metilamin esetében a  $\text{pH}>10$  tartományban jelentős. A pH csökkentésével mindkét amin esetében mérséklődik, majd a kísérleti hibán belül elhanyagolhatóvá válik az izotópeffektus mértéke. Ugyanakkor a 16. ábra szerint a PEI molekulák átlagos protonáltsági foka nem különbözik jelentősen a kétféle oldószerben a nagyon lúgos pH tartományban sem ( $\text{pH}>11.5$ ).

Kismolekulájú bázisok esetén az izotópeffektus jellemzésére a kétféle oldószerben mért bázisállandó hányadosa a mérvadó. A metil-amin esetében nagy pH

értékeknél  $(\Theta_H/\Theta_D)_{\Theta \rightarrow 0} = K_{b,D}/K_{b,H} = 3.26$  (ahol  $K_{b,D}$  és  $K_{b,H}$  a metil-amin nehéz vízben és normál vízben mért protonálódási állandóit jelölik [110]). Ugyanakkor  $\text{pH} < 8$  tartományban izotópeffektus már nem detektálható, hiszen közelítőleg a metil-amin összes amincsoportja protonált formában van jelen mindkét oldószer esetén.



**17. ábra:** A PEI molekulák normál és nehéz vízben (0.1 M NaCl közegben) mért látszólagos protonálódási állandóinak hányadosa a pH függvényében.

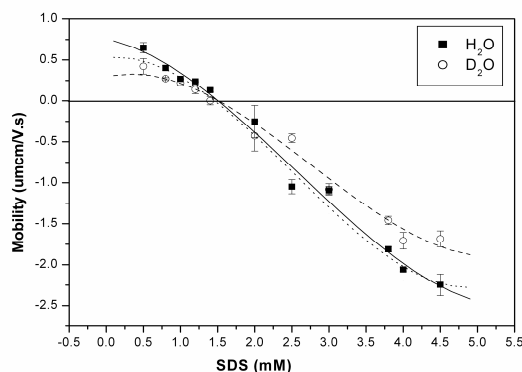
Az előző alfejezetben a PEI molekulák sav/bázis egyensúlyát egy látszólagos  $K_{\Theta,H}(\Theta_H)$  függvény segítségével írtuk le. A 17. ábrán láthatjuk a nehéz vízben és normál vízben mért látszólagos protonálódási állandók arányát a pH függvényében. A kismolekulájú aminokhoz hasonlóan az izotópeffektus a lúgos pH tartományban a legnagyobb és itt egy konstans értékhez tart a  $K_{\Theta,D}/K_{\Theta,H}$  hányados. A PEI molekulák amincsoportjainak nehéz vízben jelentkező nagyobb átlagos protonáltsági foka azonban nem detektálható az extrém nagy pH tartományban az itt mért  $\Theta_H$  ( $\Theta_D$ ) értékek megnövekedett relatív hibája miatt (lásd 16. ábra). Ugyanakkor a savas tartományban az izotópeffektus mértéke egyre kisebb lesz (a  $\Theta_H$  és  $\Theta_D$  (illetve a  $K_{\Theta,D}$  és  $K_{\Theta,H}$ ) értékek közötti különbség eltűnik a  $\text{pH} < 4$  tartományban).

A nehéz víznek a PEI molekulák protonálódására gyakorolt hatása az  $\text{N-H}^+$  és  $\text{N-D}^+$  kötések erősségével magyarázható [110]. Ahogy a 17. ábrán is látható,  $\text{pH} \approx 7$  felett az izotópeffektus mértéke nem függ a pH-tól. Ebben a tartományban az amincsoportoknak kevesebb, mint a fele protonált, így bázikus jellegüket (az  $\text{N-H}^+$  és  $\text{N-D}^+$  kötések erősségét) a szomszédos amincsoportok nem befolyásolják jelentősen. Ugyanakkor a savas tartományban a terciér amincsoportok bázikus jellege (az  $\text{N-H}^+$  és  $\text{N-D}^+$  kötések

erőssége) nagymértékben csökken a protonált primer és szekunder amincsoportok által kifejtett negatív indukciós hatás miatt. Ez okozza az izotópeffektus mérséklődését, illetve eltűnését a  $\text{pH} < 4$  tartományban.

### VI.2.3 A PEI/NaDS komplexek töltött jellege normál és nehéz vizes közegben

Az oldószer izotóp szubsztitúciójának hatását a PEI/NaDS komplexek töltött jellegére a 18-19. ábrákon mutatom be. A 18. ábrán a komplexek elektroforetikus mobilitása látható a NaDS koncentráció függvényében a PEI természetes pH (pD)-ján. (Hozzáadott HCl és NaOH nélkül, 0.050 w%-os PEI oldat esetén  $\text{pH}^{\text{in}}=10.1$  és  $\text{pD}^{\text{in}}=10.9$  normál és nehéz víz esetén). Ekkor a PEI molekulák töltése kicsi és gyakorlatilag megegyezik mindkét oldószerben ( $\Theta_H=0.053$  és  $\Theta_D=0.052$ ,  $\text{pH}=10.1$ , illetve  $\text{pD}=10.9$ -nél). A 18. ábra alapján a PEI molekulák, továbbá az azonos tenzidkoncentrációhoz tartozó PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása kisebb (abszolút értékben) a nehéz vizes közegben. Az eltérés a kétféle oldószerben mért mobilitás értékek között a komplexek töltésének növelésével nő, ugyanakkor az elektroneutrális (zéro mobilitású) PEI/NaDS komplexek mindkét oldószerben ugyanannál a tenzidkoncentrációnál képződnek a kísérleti hibán belül.

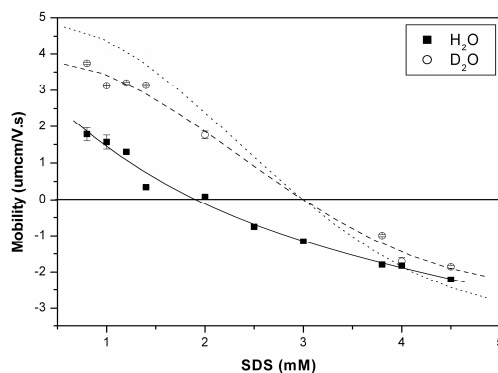


**18. ábra:** A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (az ábrán mobility) a NaDS koncentráció függvényében (az ábrán SDS) a PEI természetes pH-ján normál ( $\text{pH}^{\text{in}}=10.1$ , ■) és nehéz vízben ( $\text{pD}^{\text{in}}=10.9$ , ○). A pontozott vonal az  $\eta_{D2O}/\eta_{H2O}$ -val beszorzott, nehéz vízben mért mobilitás értékeket mutatja ( $\eta_{D2O}$  és  $\eta_{H2O}$  a nehéz víz és a normál víz viszkozitását jelöli).  $c_{\text{PEI}}=0.050$  w%.

Megjegyzem, hogy a mért elektroforetikus mobilitás értékek közvetlen összehasonlítása nem helyes, hiszen a nehéz víz viszkozitása kb. 20%-al nagyobb, mint a normál vízé. Ezért a (14)-(15) egyenletek alapján egy töltött részecske mobilitása akkor is



kisebbség nehéz vízben, ha a töltése, mérete és szerkezete azonos a két oldószerben. A 18. ábrán a pontozott vonal az  $\eta_{D2O}/\eta_{H2O}$ -val beszorzott, nehéz vízben mért mobilitás értékeket mutatja ( $\eta_{D2O}$  és  $\eta_{H2O}$  a nehéz víz és a normál víz viszkozitása).



**19. ábra:** A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (az ábrán mobility) a NaDS koncentráció függvényében (az ábrán SDS) normál ( $pH^{in}=8.8$ , ■) és nehéz vízben ( $pD^{in}=8.5$ , ○). A pontozott vonal az  $\eta_{D2O}/\eta_{H2O}$ -val beszorzott mobilitás értékeket mutatja ( $\eta_{D2O}$  és  $\eta_{H2O}$  a nehéz víz és a normál víz viszkozitását jelöli.) A PEI oldatok pH (pD)-ját HCl (DCl) segítségével állítottam be.  $c_{PEI}=0.050$  w%.

A viszkozitás különbségre korrigált mobilitás értékek a kísérleti hibán belül megegyeznek a teljes NaDS koncentráció tartományban a kétféle oldószerben. Ezek szerint, ugyanolyan átlagos elektrokinetikai töltésű PEI/NaDS komplexek keletkeznek normál és nehéz vízben a PEI természetes pH (pD)-ja esetén, melyeknek feltehetően a szerkezete és mérete is hasonló. Ezt támasztja alá az is, hogy az elegyek turbiditása és a csapadékképződés jellege vizuálisan hasonló mindkét oldószer esetén egy adott tenzidkoncentrációnál. Hasonló eredményeket kaptam  $pH^{in}=pD^{in}=4.0$  mellett, ahol a PEI molekulák töltése megegyezik normál és nehéz vízben ( $\Theta_H=0.70$  és  $\Theta_D=0.70$   $pH^{in}=pD^{in}=4.0$  esetén, lásd 16. ábra). Ebben az esetben is ugyanolyan elektrokinetikai töltésű komplexek képződnek, a rendszer pedig azonos fázistulajdonságokat mutat mindkét közegben egy adott NaDS koncentrációnál.

A 19. ábrán a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitás vs. NaDS koncentráció függvényeit láthatjuk a kétféle oldószerben a kismértékben lúgos pH tartományban. ( $pH^{in}=8.8$  és  $pD^{in}=8.5$ ). A pontozott vonal ezen az ábrán is a  $\eta_{D2O}/\eta_{H2O}$ -val beszorzott, nehéz vízben mért elektroforetikus mozgékonyág értékeket mutatja. A korrigált mobilitás értékek jóval nagyobbak a pozitív töltésű tartományban és az elektroneutrális PEI/NaDS komplex lényegesen nagyobb tenzidkoncentrációnál képződik

nehéz vízben. Ez azzal függ össze, hogy a PEI molekulák átlagos protonáltsági foka jóval nagyobb nehéz vízben az adott kísérleti körülmények mellett ( $\Theta_H=0.24$  és  $\Theta_D=0.38$ ,  $pH^{in}=8.8$  illetve  $pD^{in}=8.5$  esetén, lásd 16. ábra). A kétféle oldószerben készített elegyek vizuális megjelenése is nagyon különböző. A nehéz vízben készített elegyekben jóval szélesebb tenzidkoncentráció tartományban figyelhető meg csapadékképződés a normál vízben készített PEI/NaDS elegyekhez képest. Ez utóbbi megfigyelés szintén a PEI molekulák nehéz vízben tapasztalható nagyobb töltésével magyarázható.

Az eddigiek alapján elmondható, hogy az izotópeffektus elsősorban a PEI molekulák protonálódási egyensúlyán keresztül fejt ki hatását a PEI/NaDS komplexképződésre. Ha az adott  $pH^{in}$  és  $pD^{in}$  értékeknél a PEI molekulák átlagos protonáltsági foka megegyezik normál és nehéz vízben, akkor hasonló átlagos elektrokinetikai töltésű polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek mindkét oldószerben. Ugyanakkor a  $7 < pH < 10$  tartományban azonos  $pH=pD$  értékeknél a nehéz vízben nagyobb töltésű PEI molekulák keletkeznek. Ezért azonos összetétel esetén a PEI/NaDS komplexek töltött jellege, továbbá az elegyek fázistolajdonságai is jelentősen különböznek a kétféle oldószerben.

### ***VI.3 A hiperelágazó poli-etilénimin és nátrium dodecil szulfát közötti asszociáció mechanizmusa (9. és 15. közlemények)***

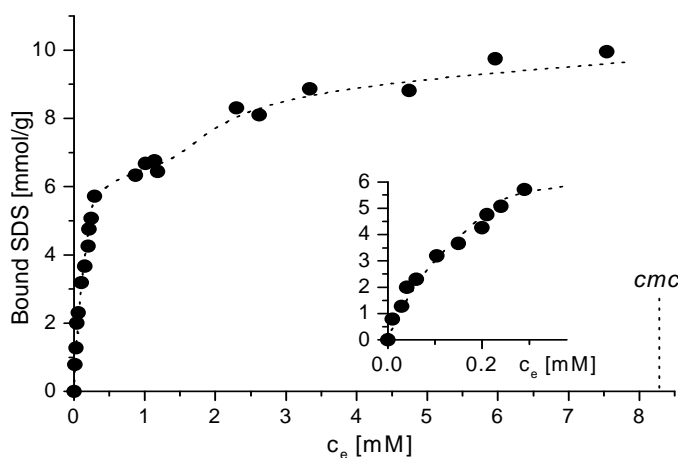
#### *VI.3.1 PEI/NaDS kölcsönhatás és ennek hatása a PEI/NaDS elegyek pH-jára*

A hiperelágazó PEI molekulák és a nátrium-dodecil-szulfát közötti kölcsönhatás jellegét több kutatócsoport is tanulmányozta. A klasszikus képnek megfelelően a csapadék megjelenését korábban az elektroneutrális polielektrolit/tenzid micella asszociátumok aggregációjával [19-20, 111-113] értelmezték. Ezzel összhangban, a nagyobb tenzidkoncentrációknál képződő transzparens rendszereket a kötött micellák többlettöltéseinek köszönhető rezolubilizációval (tehát a szolvatált PEI/NaDS komplexek termodinamikailag stabil oldatának képződésével) értelmezték. Neutronszórás vizsgálatok eredményei viszont arra utalnak, hogy kooperatív és nem-kooperatív kötődési mechanizmus is lehetséges a pH-tól, valamint az amfipatikus anyag koncentrációjától függően [20].

Egy adott makromolekula és amfipatikus anyag közötti kölcsönhatás mechanizmusát a tenzid kötési izoterma analízisével tárhatjuk fel. A 20. ábrán a PEI molekulákhoz kötött dodecil-szulfát ionok mennyiségét ábrázoltam a tenzid egyensúlyi koncentrációja függvényében ( $\text{pH}^{\text{in}}=9.8$ ,  $c_{\text{PEI}}=0.10$  w%). (A kötési izotermát az egyensúlyi dialízis módszerével határoztam meg). Az izotermán két jól elkülöníthető tartományt figyelhetünk meg. A kisebb egyensúlyi tenzidkoncentrációknál a kötött dodecil szulfát ionok mennyisége nagymértékben növekszik  $c_e$  függvényében. Ezt a tartományt a kötési izoterma egy kisebb meredekségű részlete követi a nagyobb  $c_e$  értékeknél.

A 20. ábrán látható kötési izoterma alakja inkább a Langmuir adszorpció izotermára emlékeztet, és nem egy kooperatív tenzid kötési izotermára. A  $B(c_e)$  függvény az origóból indul és a kritikus aggregációs koncentráció nem detektálható. Lehetséges azonban az, hogy a  $c_{ac}$  csak azért nem detektálható, mert a dodecil-szulfát ionok kötődése már extrém kis tenzidkoncentrációknál megindul. Ezért a PEI/NaDS kölcsönhatás mechanizmusáról a kötési izoterma termodinamikai analízise alapján nyilatkozhatunk. Amint azt a korábbiakban már említettem, kis kötött tenzid mennyiségek ( $B \rightarrow 0$ ) esetén  $\ln(B) \approx \text{konst.} + \bar{n} \ln(c_e)$  (lásd (4) egyenlet), ahol  $\bar{n}$  a kötött

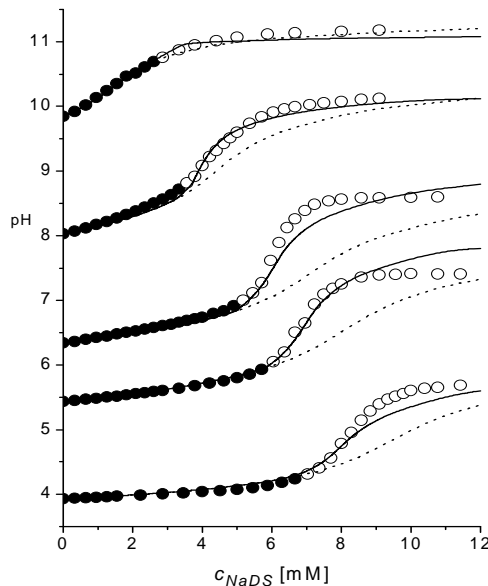
tenzid aggregátumok átlagos aggregációs száma. A 20. ábrán látható kötési izoterma logaritmikus reprezentációjából  $\bar{n} \approx 1$ -nek adódott. Hasonló eredményt kaptam a PEI/NaDS elegyekre széles pH és NaCl koncentráció tartományban (a meghatározott  $d\ln(B)/d\ln(c_e)$  értékek a  $0.8 \pm 0.2$  tartományban voltak). Ez egyértelmű bizonyítékot jelent arra nézve, hogy a dodecil-szulfát ionok, szemben az irodalomban elfogadott nézettel, monomer formában (és nem tenzid micellaként) kötődnek az ellentétes töltésű hiperelágazó PEI molekulákhoz.



**20. ábra:** A PEI molekulákhoz kötött dodecil-szulfát ionok mennyisége (az ábrán a jelölése bound SDS) a NaDS egyensúlyi koncentrációja ( $c_e$ ) függvényében.  $\text{pH}^{\text{in}}=9.8$ ,  $c_{\text{PEI}}=0.10$  w%. **Beszúrt ábra:** A kötési izoterma a kis egyensúlyi tenzidkoncentrációk tartományában.

Mivel a PEI egy gyenge polielektrolit, így protonálódási egyensúlyát is várhatóan befolyásolja a tenzidkötődés mértéke és jellege. Régóta ismeretes, hogy a poliamin oldatok pH-ja növekszik anionos tenzid jelenlétében [111]. A 21. ábrán a PEI/NaDS elegyek pH-ját ábrázoltam a tenzidkoncentráció függvényében különböző  $\text{pH}^{\text{in}}$  értékek mellett 0.1 M NaCl közegben ( $c_{\text{PEI}}=0.050$  w%). Az ábra szerint a PEI oldat pH-ja emelkedik a NaDS koncentrációjának növelésével. A pH értékek ugrásszerű növekedése észlelhető a köztes tenzidkoncentráció tartományban ( $\text{pH}^{\text{in}}=9.8$ -t kivéve), ahol csapadék jelenik meg a rendszerben. A nagyobb tenzidkoncentrációknál ugyanakkor a pH növekedés mértéke jelentősen csökken és a görbe telítési jellegűvé válik. (A nagy tenzidkoncentráció, valamint a tenzidfelesleg kifejezések a továbbiakban olyan NaDS koncentrációkra vonatkoznak, melyeknél az anionos tenzid mennyisége jelentősen meghaladja az oldatba vitt polielektrolit molekulák ionos csoportjainak mennyiségét).

Winnik és munkatársai a poliaminok pH-jának változását NaDS jelenlétében egy specifikus amincsoport/anionos tenzid kölcsönhatással értelmezték [113]. Ugyanakkor a pH vs.  $c_{NaDS}$  függvényeket kvantitatíve leíró modell nem született eddig.



**21. ábra:** A PEI/NaDS elegyek pH-ja a tenzidkoncentráció függvényében különböző  $pH^{\text{in}}$  értékek mellett. A kis tenzidkoncentráció tartományt a (●), a csapadék megjelenéséhez köthető nagyobb tenzidkoncentrációkat pedig a (○) szimbólumok jelölik.  $c_{PEI} = 0.050$  w%,  $c_{NaCl} = 0.1$  M. A szaggatott vonal a (34), (36)-(40) egyenletek alapján numerikusan meghatározott pH vs.  $c_{NaDS}$  függvényeket jelöli. A folytonos vonal szintén a (34), (36)-(40) egyenletek alapján történő nemlineáris illesztési eljárás eredménye. Ebben az esetben viszont azzal a kiegészítő feltevessel is éltem, hogy a (○) szimbólumok tartományában az amincsoportoknak csak egy része vesz részt a (33), (35) egyenletekkel kifejezett egyensúlyokban. Részleteket lásd később a VI.3.2 fejezetben. (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával).

A PEI/NaDS elegyek pH-jának változását a tenzidkoncentráció függvényében első közelítésben a tenzidkötődés és a PEI molekulák amincsoportjainak protonálódási egyensúlya alapján írhatjuk le. Az elektrosztatikus kölcsönhatás miatt a dodecil szulfát ionok monomer formában a protonált amincsoportokhoz kötődnek, amit az alábbi egyensúllyal jellemezhetünk:



és

$$[EIH^+ DS^-] / [EIH^+] = K_{DS} [DS^-] \quad (36)$$

ahol  $[EIH^+ DS^-]$  a protonált amincsoportokhoz kötött dodecil szulfát ionok koncentrációját jelöli,  $K_{DS}$  pedig a tenzidkötődéshez tartozó egyensúlyi állandó, amit a

pH-tól és a kötött tenzid mennyiségétől függetlennek tételezünk fel. A (35) egyenlet alapján a tenzidionok kötődése csökkenti a protonált amincsoportok koncentrációját, ami eltolja az etilénimin csoportok (33) egyenlet szerinti protonálódási egyensúlyát. Az egyensúly helyreállításához újabb amincsoportoknak kell protonálódni, ami az oldat pH-jának növekedését eredményezi. Ugyanakkor a hidrogén ionok koncentrációjának csökkenése a (33) egyenlet alapján az amincsoportok protonálódása ellen hat. Ezek alapján érthető, hogy nem a kötött dodecil-szulfátionokkal ekvivalens mennyiségű  $\text{OH}^-$  ion képződik az újabb etilénimin csoportok protonálódása révén. A pH tenzidkoncentrációval történő változásának leírásához a (34) és (36) egyenletek mellett az alábbi összefüggésekre van szükség:

$$[EI]_o = [EI] + [EIH^+] + [EIH^+DS^-] \quad (37)$$

ahol  $[EI]_o$  az etilénimin csoportok analitikai koncentrációja. A protonált amincsoportok koncentrációja a következőképpen is megadható:

$$[EIH^+] = [EIH^+]_{DS=0} - [EIH^+DS^-] + \Delta \quad (38)$$

Itt  $[EIH^+]_{DS=0}$  a protonált etilénimin csoportok koncentrációját jelöli tenzid nélkül, és  $\Delta$  a protonált amincsoportok (illetve a hidroxilionok) koncentrációjának –az anionos tenzid molekulák kötődése által kiváltott– megváltozását adja meg.  $\Delta$  az alábbi összefüggéssel írható le:

$$([H^+]_{DS=0} - x)([OH^-]_{DS=0} + \Delta - x) = K_w \quad (39)$$

ahol  $K_w$  a víz ionszorzata és  $[H^+]_{DS=0}$ , valamint  $[OH^-]_{DS=0}$  a hidrogén és hidroxil ionok koncentrációját jelöli a tenzidet nem tartalmazó oldatban. Az egyenletben szereplő  $x$  mennyiség a  $H^+$  és  $OH^-$  ionok koncentrációjának megváltozása, amely az egyensúly helyreállításához szükséges. ( $x = [H^+]_{DS=0} - [H^+]$ ). A monomer formában történő tenzidkötődés egyensúlya az eddigiek alapján a következőképpen írható fel:

$$\frac{[EIH^+DS^-]}{[EIH^+]_o - [EIH^+DS^-] + \Delta} = K_{DS}[DS^-] \quad (40)$$

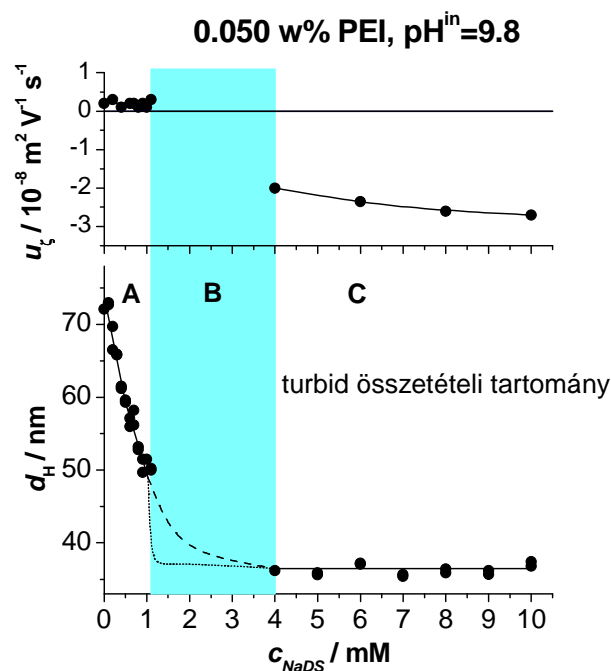
Ha az etilénimin csoportok protonálódási egyensúlya a tenzid jelenlétében is jól közelíthető a (34) egyenletben szereplő látszólagos bázisállandóval, akkor a 21. ábrán szereplő görbékre a (34), (36)-(40) egyenletek alapján származtatott pH vs.  $c_{NaDS}$  függvények illeszthetők numerikusan (szaggatott vonal) a mért  $K_{\Theta,H}$  -  $\Theta_H$  függvény (lásd

15. ábra) felhasználásával. (Az egyetlen illesztett paraméter  $K_{DS}$ , melynek értéke  $2 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ).

A 21. ábra szerint az illesztett függvények jól leírják a kísérleti pH vs.  $c_{NaDS}$  görbékét a kis tenzidkoncentráció tartományában. A köztes és nagyobb tenzidkoncentrációknál viszont jelentős az eltérés a mért és illesztett függvények között. Valószínűsíthető, hogy a PEI/NaDS komplexek olyan szerkezeti és konformációs változásokon mennek keresztül ebben az összetétel tartományban, amelyet a (34), (36)-(40) egyenleteken alapuló egyszerű modell nem vesz figyelembe. Ennek értelmezése a következő fejezet célja.

### *VI.3.2 Komplexképződés és fázistulajdonságok új megvilágításban: a kolloid diszperzió koncepciója*

Az előző fejezetben a kötési izoterma termodinamikai analízise révén bizonyítottuk, hogy a dodecil-szulfát ionok monomer formában kötődnek a PEI molekulákhoz. Felmerül a kérdés, hogy milyen jellegű PEI/NaDS komplexek képződnek a különböző összetétel tartományokban, és hogy milyen korrelációban vannak ezek a komplexek a rendszer fázistulajdonságaival. A 22. ábrán a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása ( $u_e$ ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $d_H$ ) látható a tenzidkoncentráció függvényében. Kis NaDS koncentrációknál a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (és pozitív nettó töltése), valamint átlagos mérete fokozatosan csökken a tenzidkoncentráció függvényében (A tartomány). Egy kritikus tenzidkoncentráció felett csapadék képződik (B tartomány). Az amfipatikus anyag koncentrációjának további növelésével –megfelelő keverési technika alkalmazása esetén– újra transzparens rendszer keletkezik. Ebben a tartományban kisméretű PEI/NaDS komplexek képződnek, melyek jelentős negatív töltéssel rendelkeznek (áttöltődés, C tartomány).

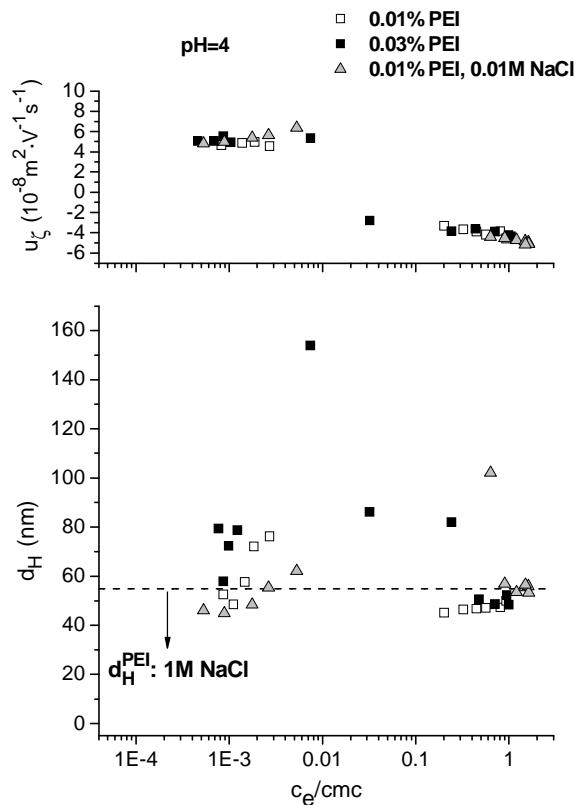


**22. ábra:** A PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása ( $u_\zeta$ ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $d_H$ ) az analitikai tenzidkoncentráció függvényében. 0.050 w% PEI, pH<sup>in</sup>=9.8. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_\zeta$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

A 22. ábrán bemutatottakhoz hasonló jellegű  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  és  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  függvények mérhetőek igen széles pH és ionerősség tartományban, ha az elegyek megállított áramlásos keveréssel készültek. Erre mutat példát a 23. ábra, ahol különböző PEI és NaCl koncentrációk mellett (pH<sup>in</sup>=4.0) látható a PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében. ( $c_e$ -t az egyensúlyi dialízis módszerével felvett tenzid kötés izotermák alapján határoztam meg). Az egyedüli különbség a 22. ábrához képest az, hogy a PEI/NaDS komplexek méretének csökkenése a tenzidkoncentráció függvényében csak extrém kis tenzidkoncentrációnál tapasztalható pH<sup>in</sup>=4 esetén. A tenzidkoncentráció növelésével nagyobb aggregátumokat tartalmazó transzparens rendszer, majd csapadék keletkezik. Ugyanakkor nagy tenzidfelesleg esetén kisméretű PEI/NaDS komplexek keletkeznek. Ezek mérete összemérhető a PEI molekulák 1M NaCl oldatban mért átlagos méretével ( $d_H^{PEI}=55 \pm 2$  nm 1M NaCl-ban, ahol a PEI molekulák jelentősen összezsugorodott állapotban vannak). A komplexek mérete az



említett tenzidkoncentráció tartományban nem függ az ionerősségtől, valamint a PEI és a NaDS koncentrációjától sem.



**23. ábra:** A PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása ( $u_z$ ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $d_H$ ) az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében, különböző PEI és NaCl koncentráció mellett. Az egyensúlyi tenzidkoncentrációt ( $c_e$ ) relatív  $c_e/cmc$  skálán fejeztem ki. Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek.  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ . (A szimbólumok jelentése az ábrán látható és méretük összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

Ez utóbbi eredmények nem értelmezhetők a tenzidmolekulák micelláris kötődésével. Egyfelől a 13-14. és 20. ábrákon látható kötési izotermák monomer formában történő tenzidkötésre utalnak. Másfelől, kooperatív tenzidkötődés esetén jelentős méretnövekedést (újradduzadást) észlelnénk nagy tenzidfeleslegnél. A 22-23. ábrákon látható eredmények egy lehetséges magyarázata, hogy tenzidfeleslegben a kompakt és hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék kolloid diszperziója keletkezik. Ekkor a dodecilszulfát ionok a hidrofób kölcsönhatás következtében a PEI/NaDS nanorészecskék felületén adszorbeálódhatnak, ami a 20. ábrán látható kötési izoterma második szakaszának megfelelő, új tenzidkötődési mechanizmust jelent. Az anionos

tenzidmolekulák adszorpciója negatív felületi töltést eredményez, ugyanakkor nem változtatja meg jelentősen a polielektrolit/tenzid részecskék átlagos méretét.

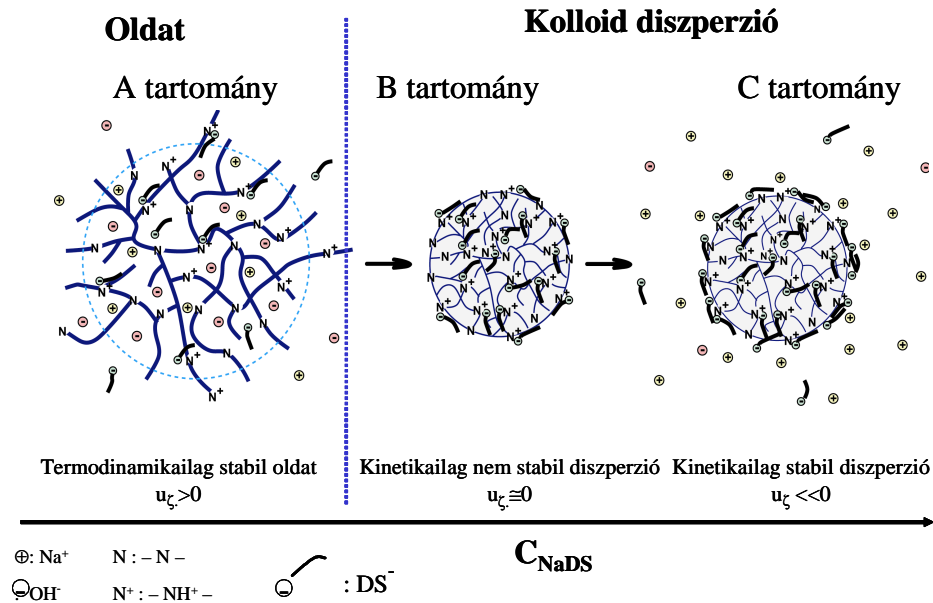
Ennek az interpretációnak több fontos következménye van. A hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék képződése például azt is jelenti, hogy a részecskék belsejében lévő amincsoportok nincsenek érintkezésben a vizes közeggel. Ez azt sugallja, hogy nagyobb tenzidkoncentrációknál csak a PEI/NaDS nanorészecskék felületén lévő amincsoportok vesznek részt a (33) egyenlettel leírható, vizes közegre vonatkozó sav/bázis egyensúlyban. Így a 21. ábrán látható pH vs.  $c_{NaDS}$  függvények értelmezése is más megvilágításba kerül a köztes és nagyobb tenzidkoncentrációk tartományában.

A PEI/NaDS nanorészecskék felületi etilénimin csoportjainak koncentrációjára ( $[EI]_{o, fel}$ ) a PEI molekulák átlagos polimerizáció foka, a PEI/NaDS részecskék átlagos mérete ( $d_H \approx 40$  nm) és egyszerűsítő geometriai megfontolások alapján a következő becslés adható:  $[EI]_{o, fel} \approx 0.18 \cdot [EI]_o$ . Ha ezt behelyettesítjük a (37) egyenletbe, akkor a (34), (36)-(40) egyenletek alapján egy új numerikus közelítést adhatunk a 21. ábrán látható pH vs.  $c_{NaDS}$  függvényekre, a köztes és nagy tenzidkoncentráció tartományban. (Az első modell illesztése során meghatározott  $K_{DS}$  illesztési paraméter értékét  $K_{DS}=2 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol értéken rögzítettem). A 21. ábra alapján a PEI/NaDS komplexek szerkezetváltozását figyelembevevő modell jó közelítést ad a mért pH vs.  $c_{NaDS}$  függvényekre a nagyobb NaDS koncentrációknál is. Az eddigiek alapján tehát a hirtelen pH növekedés a köztes tenzidkoncentráció tartományban hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék képződésével magyarázható, melyek belseje nem hozzáférhető a vizes közegben lévő komponensek számára.

A kolloid diszperzió képződése az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek elegyeinek fázistulajdonságait új megvilágításba helyezi. Ezt szemléltetem a 24. ábrán, ahol a PEI/NaDS komplex tenzidkoncentráció függvényében végbemenő szerkezetváltozását illusztráltam. Az ábra alapján a PEI/NaDS komplexképződésről és a PEI/NaDS elegyek fázistulajdonságairól az alábbi összefoglaló megállapítások tehetők.

Kis NaDS koncentrációknál a dodecil-szulfát ionok monomer formában kötődnek a PEI molekulák protonált amincsoportjaihoz. Ez az oldat pH-jának növekedéséhez, továbbá a PEI/NaDS komplexek átlagos méretének és nettó pozitív töltésének csökkenéséhez vezet. Ebben az összetétel tartományban a rendszer egy

polielektrolit/tenzid komplexekből álló, termodinamikailag stabil oldat (A tartomány: transzparens rendszer).



**24. ábra:** A PEI/NaDS elegyek termodinamikai állapotának változása állandó polimer töménység mellett a NaDS koncentráció függvényében.

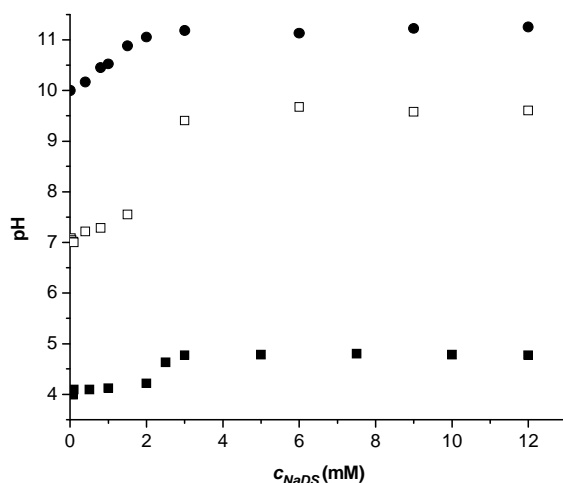
Egy kritikus NaDS koncentráció felett a részecskék méretének csökkenése, valamint a kötött tenzid mennyiségének növekedése révén kompakt és közel elektroneutrális PEI/NaDS nanorészecskék kolloid diszperziója képződik. A megnövekedett diszperziós kölcsönhatások miatt a primer PEI/NaDS részecskék aggregálódnak és csapadék keletkezik (B tartomány: kinetikailag nem stabil kolloid diszperzió, kétfázisú rendszer). A mért pH vs.  $c_{\text{NaDS}}$  függvények arra utalnak, hogy a dodecil-szulfát ionok ebben a tartományban a PEI/NaDS részecskék felületén lévő protonált amincsoportokhoz kötődnek, és így hidrofób felületi sajátosságú PEI/NaDS részecskék keletkeznek. A tenzidkoncentráció további növelésével a dodecil-szulfát ionok a hidrofób kölcsönhatás következtében a PEI/NaDS nanorészecskék felületén adszorbeálódnak. Ez negatív töltéssel rendelkező részecskékhez és így a diszperzió elektrosztatikus stabilizálásához vezet (C tartomány: transzparens rendszer, kinetikailag stabil kolloid diszperzió).

## VI.4 Komplexképződés lineáris kationos polielektrolitot és nátrium-dodecil-szulfátot tartalmazó elegyekben (2. közlemény)

A hiperelágazó poli(etilén-imin) és nátrium-dodecil-szulfát elegyeinek tanulmányozása kapcsán bevezetett új interpretáció, a kolloid diszperzió képződésének koncepciója az elméleti és kísérleti munkák között feszülő ellentmondások jelentős részét feloldhatja. Felmerül azonban a kérdés, hogy a PEI/NaDS rendszerre vonatkozó megfigyelések általánosan érvényesek-e az ellentétes töltésű polielektrolitok és amfipatikus anyagok vizes közegű elegyeire. Ennek eldöntése céljából a továbbiakban lineáris kationos polielektrolitok és anionos tenzidek elegyeit tanulmányozom.

### VI.4.1 PVAm/NaDS elegyek

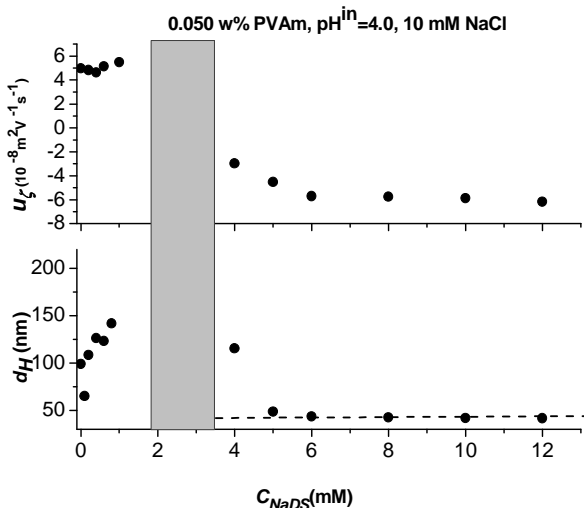
A lineáris poli(vinil-amin)-t és NaDS-t tartalmazó elegyeket a PEI/NaDS rendszerhez hasonló pH és ionerősség tartományban vizsgáltam. A PVAm a PEI-hez hasonlóan egy gyenge polielektrolit, így a poli(vinil-amin) molekulák protonálódási egyensúlyát és az oldat pH-ját is befolyásolja az ellentétes töltésű tenzidmolekulák kötődése [111].



**25. ábra:** A PVAm/NaDS elegyek pH-ja a tenzidkoncentráció függvényében a PVAm oldatok különböző kezdeti pH értékei ( $pH^{in}$ ) mellett. Az elegyek a PVAm és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek.  $c_{PVAm} = 0.050$  w%. (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával).

A 25. ábrán a PVAm/NaDS elegyek pH-ját láthatjuk a NaDS analitikai koncentrációja függvényében,  $pH^{in}=4.0$ ,  $7.0$  és  $10.0$  mellett ( $c_{PVAm}=0.050$  w%,  $10$  mM NaCl).  $pH^{in}=4.0$ ,  $7.0$  és  $10.0$  esetén a PVAm molekulák amincsoportjainak kb. 90, 50 és 10 százaléka

protonált [114]. A PVAm oldat pH-ja nő az anionos tenzid jelenlétében és a pH értékek nagymértékű növekedése észlelhető a köztes tenzidkoncentráció tartományban. A nagyobb tenzidkoncentrációknál a pH növekedés mértéke csökken, majd a görbe telítési jellegűvé válik. Ugyanilyen jellegű pH vs.  $c_{NaDS}$  függvényeket mértem a PEI/NaDS elegyek esetében is (lásd 21. ábra). Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a dodecil-szulfát ionok kötődésének mechanizmusa is a PEI/NaDS rendszerhez hasonló.



**26. ábra:** A PVAm/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása ( $u_z$ ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $d_H$ ) az analitikai tenzidkoncentráció függvényében. Az elegyek a PVAm és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek. A szürke téglalap a nagy turbiditású és/vagy csapadékos összetétel tartományt jelöli. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek.  $c_{PVAm} = 0.050$  w%, 10 mM NaCl, és pH<sup>in</sup>=4.0. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

A komplexképződés jobb megértése céljából ennél a rendszerrel is érdemes nyomon követni a polielektrolit/tenzid komplexek töltött jellegének és méretének változását az összetétel függvényében. A 26. ábrán azt mutatom be, hogy hogyan változik a megállított áramlásos keveréssel készített PVAm/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében. (pH<sup>in</sup>=4.0  $c_{PVAm}$ =0.050 w%,  $c_{NaCl}$ =10 mM). Az ábra szerint kis tenzidkoncentrációknál a komplexek töltése csökken a NaDS koncentráció növelésével. Ugyanebben a koncentráció tartományban a PVAm/NaDS komplexek mérete (az extrém kis koncentrációknál történő csökkenést követően) növekszik a tenzidkoncentráció növelésével. A köztes tenzidkoncentráció tartományban csapadékképződés figyelhető

meg. Nagy tenzidfelesleg esetén a komplexek töltése negatív, méretük viszont jóval kisebb, mint a PVAm molekulák átlagos mérete tenzid nélkül. Ez utóbbi tartományban a részecskék mérete közelítőleg független a tenzid koncentrációjától.

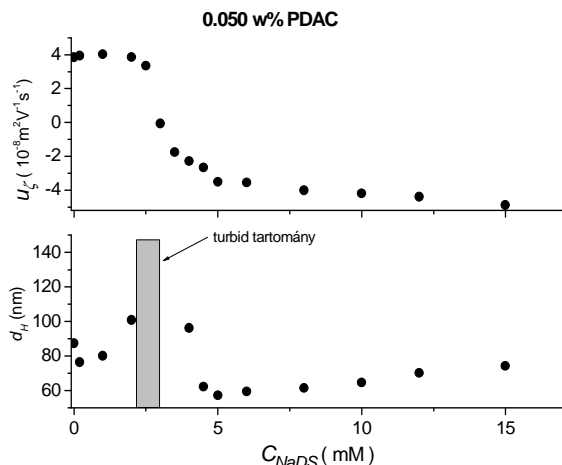
Hasonló viselkedést tapasztaltam széles pH és ionerősség tartományban, valamint különböző poli(vinil-amin) koncentrációk mellett, ha az elegyeket a megállított áramlásos keverési technikával készítettem. A nagy tenzidkoncentrációknál keletkezett negatív töltésű részecskék mérete a különböző kísérleti körülmények mellett ( $\text{pH}^{\text{in}}=4.0\text{-}10.0$  ill.  $c_{\text{PVAm}}=0.010\text{-}0.050$  w% tartományban) nem különbözött számottevően ( $d_H=40\pm 3$  nm). Nem figyelhető meg a részecskék újraduzzadása, amelyet az irodalomban található elméleti és szimulációs munkák jósolnak [25]. Ennek az egyik lehetséges magyarázata –a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan– az lehet, hogy ebben az összetétel tartományban az anionos tenzidmolekulák a hidrofób PVAm/NaDS részecskék felszínén adszorbeálódnak. Ez az adszorpció a PVAm/NaDS komplex töltéselőjelének megváltozásához vezet, ugyanakkor a primer polielektrolit/tenzid részecske méretében nem okoz detektálható változást. A kísérleti eredményeknek ez az értelmezése arra utal, hogy a nagy tenzidkoncentrációk tartományában negatívan töltött PVAm/NaDS nanorészecskék kolloid diszperziója képződik.

#### VI.4.2 PDAC/NaDS rendszer

A kísérleteim során tanulmányozott másik lineáris kationos polielektrolit a poli(diallil-dimetil-ammonium-klorid) volt. A PDAC erős polielektrolit, ezért a PDAC/NaDS elegyek esetében a tenzid kötődése nem befolyásolja a polielektrolit molekulák töltését és az elegyek pH-ját.

A 27. ábrán a megállított áramlásos keveréssel készített PDAC/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam a tenzidkoncentráció függvényében ( $c_{\text{PDAC}}=0.050$  w%). A görbék jellege kis és köztes NaDS koncentráció tartományokban a PEI/NaDS és a PVAm/NaDS rendszerekéhez hasonló. Nevezetesen, a NaDS koncentráció növelésével a PDAC/NaDS komplexek nettó pozitív töltése csökken, átlagos méretük pedig az extrém kis tenzidkoncentrációknál történő csökkenés után ismételten növekszik. Egy kritikus tenzidkoncentráció felett csapadék képződik. Ugyanakkor a tenzidkoncentráció további emelésével a

poliamin/NaDS rendszerekétől eltérő viselkedést figyelhetünk meg: a negatíván töltött PDAC/NaDS komplexek mérete nem válik konstanssá, hanem szignifikánsan növekszik a NaDS koncentráció függvényében.



**27. ábra:** A PDAC/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében. Az elegyek a PDAC és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek.  $c_{PDAC}=0.050$  w%. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

Fontos hangsúlyozni, hogy az átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérő növekedését a tenzidkoncentráció függvényében több tényező is okozhatja. Ilyen tényező lehet például az egyedi PDAC/NaDS részecskék méretének a növekedése, vagy az egyedi részecskékből álló aggregátumok képződése. Nem zárható ki annak a lehetősége sem, hogy  $d_H$  növekedése a NaDS koncentráció függvényében részecske-részecske kölcsönhatások változásának a következménye. A rendszer polidiszperz volta miatt nem dönthető el egyértelműen, hogy az előbb említett lehetőségek közül melyik játsza a főszerepet a 27. ábrán látható  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  görbe jellegének kialakításában.

Összefoglalva, a PVAm/NaDS elegyekre bemutatott kísérleti eredmények a tenzidfelesleg esetén képződő kolloid diszperzióval értelmezhetőek. Ugyanakkor a PDAC/NaDS elegyek esetében nem egyértelmű, hogy a nagy tenzidkoncentrációk tartományában termodinamikailag stabil oldatnak vagy kolloid diszperzióknak tekinthető-e a rendszer.

## ***VI.5 A tenzidfeleslegben képződő polielektrolit/tenzid komplexek aggregációjának kinetikája elektrolit jelenlétében (2. és 4. közlemények)***

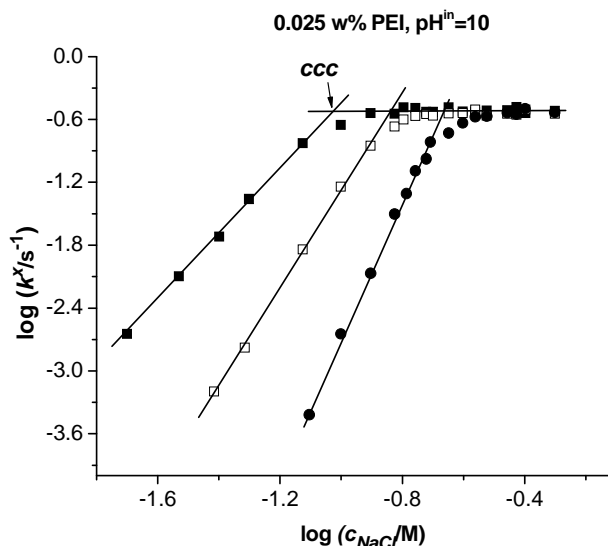
A VI.3 és VI.4 fejezetek alapján megállapíthatjuk, hogy a PVAm/NaDS és PEI/NaDS komplexek látszólagos hidrodinamikai átmérőjének és nettó töltésének változása az összetétel függvényében kolloid diszperzió képződésére utal a nagy tenzidkoncentrációk tartományában. Ugyanakkor a PDAC/NaDS elegyek esetén a mért  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  valamint  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  görbék alapján nem dönthető el egyértelműen a rendszer termodinamikai állapota tenzidfelesleg esetén.

A kolloid diszperzió létrejöttét koaguláció kinetika mérésekkel tudjuk bizonyítani. Az elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziókban lezajló aggregációs (koagulációs) folyamatokat a Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) elmélet írja le. Az elmélet szerint a részecskék koagulációjának kezdeti sebességét –adott részecske koncentráció, hőmérséklet, közeg stb. esetén– a közöttük egy adott távolságban kialakuló taszító potenciálgát nagysága szabja meg [115]. Az inert elektrolit koncentrációjának növelésével a potenciálgát nagysága csökken, így a részecskék koagulációjának sebessége nő (lassú koaguláció). A kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációt elérve ( $ccc$ ) a részecskék közötti taszító potenciálgát értéke zérussá válik. Az ennél nagyobb elektrolit koncentrációknál a koaguláció sebessége konstanssá válik (gyors koaguláció).

### ***VI.5.1 A polielektrolit/tenzid komplexek aggregációjának sebessége a NaCl koncentráció függvényében***

A 28. ábrán a tenzidfeleslegben képződött PEI/NaDS komplexek kezdeti koagulációjának sebességi állandóját láthatjuk a NaCl koncentráció függvényében logaritmikus ábrázolásban. Az ábra alapján  $k^x$  nő a NaCl koncentráció növekedésével egészen a kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációig, majd a  $ccc$  fölötti elektrolit koncentrációknál közelítőleg konstanssá válik. Ugyanilyen jellegű  $k^x$  vs.  $c_{NaCl}$  görbék merültek fel negatív töltésű PEI/NaDS, PVAm/NaDS és PDAC/NaDS komplexek esetén igen széles tenzidkoncentráció (és a poliaminok esetén  $pH^{in}$ ) tartományban. Ezek az eredmények elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződésére utalnak a vizsgált polielektrolit/tenzid elegyek adott összetétel tartományában.





**28. ábra:** A PEI/NaDS komplexek koagulációs sebességi állandójának ( $k^x$ ) logaritmusa a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében. Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek.  $c_{NaDS}=2.5$  mM (■); 3.5 mM (□); 10.0 mM (●).  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $pH^{in}=10.0$ . (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\log(k^x)$  értékek hibájával).

### VI.5.2 A stabilitási tényező analízise

A kolloid diszperziók kinetikai stabilitásának kvantitatív jellemzésére Fuchs vezette be az úgynevezett stabilitási tényezőt ( $W$ ), amely a gyors koagulációhoz tartozó ( $k_{gyors}$ ) és az aktuális koagulációs sebességi állandó ( $k$ ) hányadosa:

$$W = \frac{k_{gyors}}{k} = \frac{k^x_{gyors}}{k^x} \quad (41)$$

(Itt  $k^x_{gyors}$  és  $k^x$  a (22) egyenlet alapján meghatározott sebességi állandókat jelölik, melyek a tényleges sebességi állandótól egy konstans szorzófaktorban térnek el.) A stabilitási tényező a részecskék között ható párkölcsönhatási potenciállal van kapcsolatban az alábbi összefüggés szerint:

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp[U(r)/kT] \frac{dr}{r^2} \quad (42)$$

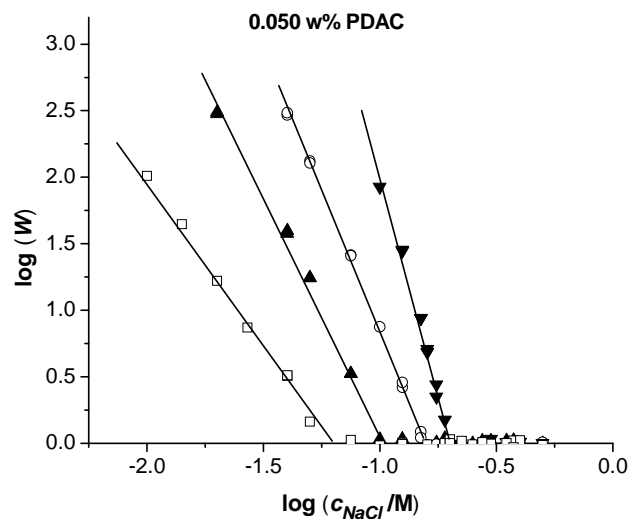
ahol  $U(r)$  az eredő potenciális energia két gömb alakú részecske között,  $r$  a részecskék közötti távolság és  $a$  a részecskék sugara.

A stabilitási tényező és az elektrolit koncentráció közötti kapcsolatot Reerink és Overbeek származtatta a (42) egyenletben szereplő integrál közelítése alapján [116]. A Reerink–Overbeek egyenlet alapján a stabilitási tényező logaritmusa és az elektrolit koncentráció logaritmusa  $\log(c_{el})$  között lineáris kapcsolat van a  $ccc$  alatti elektrolit koncentrációknál. Az egyenlet 25°C-on a következőképpen adható meg [116]:

$$\log(W) = \text{állandó} - 2.06 \cdot 10^9 \frac{a\gamma^2}{z^2} \cdot \log(c_{el}) \quad (43)$$

ahol  $z$  az elektrolit ionjainak a töltésszáma,  $c_{el}$  pedig az elektrolit koncentrációja.  $\gamma$  a részecskék Stern-potenciáljától ( $\Psi_d$ ) függ az alábbi összefüggés szerint:

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{z \cdot e \cdot \Psi_d}{2kT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{z \cdot e \cdot \Psi_d}{2kT}\right] + 1} \quad (44)$$



**29. ábra:** A stabilitási tényező logaritmusa a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében, PDAC/NaDS elegyekre különböző NaDS koncentrációknál. Az elegyek a PDAC és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek.  $c_{NaDS}$ =4.0 mM ( $\square$ ); 4.5 mM ( $\blacktriangle$ ); 5.0 mM ( $\circ$ ) and 6.0 mM ( $\blacktriangledown$ ).  $c_{PDAC}$ =0.050 w%. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\log(W)$  értékek hibájával).

A 29. ábrán a stabilitási tényező logaritmusát tüntettem fel a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében PDAC/NaDS elegyekre különböző tenzidkoncentrációk mellett ( $c_{PDAC}$ =0.050 w%). Az ábra szerint  $\log(W)$  és  $\log(c_{NaCl})$  között lineáris kapcsolat van a kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációig. A stabilitási tényező logaritmusa a

$ccc$  elérésig csökken, a  $ccc$  feletti elektrolit koncentrációknál pedig nullává válik. A  $\log(W)$  vs.  $\log(c_{NaCl})$  függvények meredeksége növekszik a tenzidkoncentráció növekedésével. Ez utóbbi megfigyelés annak a következménye, hogy a polielektrolit/tenzid nanorészecskék elektrokinetikai potenciálja a NaDS koncentráció növelésével egyre negatívabbá válik. Ez a (43)-(44) egyenletek alapján a  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  értékek növekedéséhez vezet, hiszen  $\gamma$  a részecskék Stern potenciáljának monoton növekvő függvénye. A 29. ábrán láthatókhöz hasonló stabilitási görbéket mértem széles  $\text{pH}^{\text{in}}$  és tenzidkoncentráció tartományban a PEI/NaDS és a PVAm/NaDS elegyek esetén is.

$c_{\text{tenzid}} / \text{mM}$	$-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$	$\zeta / \text{mV}$
4.0	2.7	-57
4.5	3.2	-63
5.0	3.8	-72
5.5	4.9	-78
6.0	4.9	-82
10.0	5.2	-92

**2. táblázat:** A PDAC/NaDS nanorészecskék elektrokinetikai potenciálja és a  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  értékek különböző  $\text{pH}^{\text{in}}$  értékek és tenzidkoncentrációk mellett ( $c_{PDAC} = 0.050 \text{ w\%}$ ). Az elektrokinetikai potenciált a Henry egyenlet alapján határoztam meg a mért elektroforetikus mobilitás értékek felhasználásával (lásd (15) egyenlet). A számolás során a víz viszkozitását ( $\eta = 10^{-3} \text{ Pas}$ ) és relatív permittivitását ( $\epsilon_r = 80$ ) tekintettem a közegre vonatkozó adatnak. Az  $f(\kappa a)$  korrekciós faktor értéke a vizsgált ionerősség tartományban jó közelítéssel 1-nek vehető.

A 2. táblázatban a PDAC/NaDS nanorészecskék adott elektrokinetikai potenciáljaihoz tartozó  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  értékeket foglaltam össze, melyek 2.7 és 5.2 között változnak az adott összetétel tartományban. Ugyanakkor a  $-100 \text{ mV} < \zeta < -40 \text{ mV}$  tartományban  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  1.3 és 6.3, illetve 1.2 és 4.3 közötti értékeket vesz fel a PEI/NaDS, illetve a PVAm/NaDS elegyek esetén ( $\text{pH}^{\text{in}} = 4.0, 7.0$  és  $10.0$ -re vonatkozó mérések alapján). Ezek az értékek jól egyeznek a hasonló elektrokinetikai potenciálú szervetlen és szerves kolloid részecskéket tartalmazó szolokra mért  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  értékekkel ( $20 \text{ mV} < |\zeta| < 80 \text{ mV}$  tartományban 2 és 7 közötti  $-\text{dlog}(W)/\text{dlog}(c_{NaCl})$  értékeket mértek különféle anyagi minőségű szolokra, 1:1 elektrolitok esetén [116-117]).

Összefoglalva, a vizsgált kationos polielektrolitok és a NaDS elegyeiben az inert elektrolit jelenlétében végbemenő aggregációs folyamatok a DLVO-elmélet szerint értelmezhetők a tenzidfelesleg tartományában. Ez egyértelmű bizonyíték arra nézve, hogy ebben az összetétel tartományban a polielektrolit/tenzid nanorészecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója keletkezik és nem pedig egy termodinamikailag stabil egyfázisú rendszer. A kolloid diszperzió a részecskék nagy fajlagos felülete miatt egy kétfázisú rendszer nem-egyensúlyi állapotának tekinthető. Éppen ezért a kolloid diszperzió képződése érthetővé teszi a polielektrolit/tenzid rendszerekben gyakran megfigyelt nem-egyensúlyi állapotok kialakulását is.

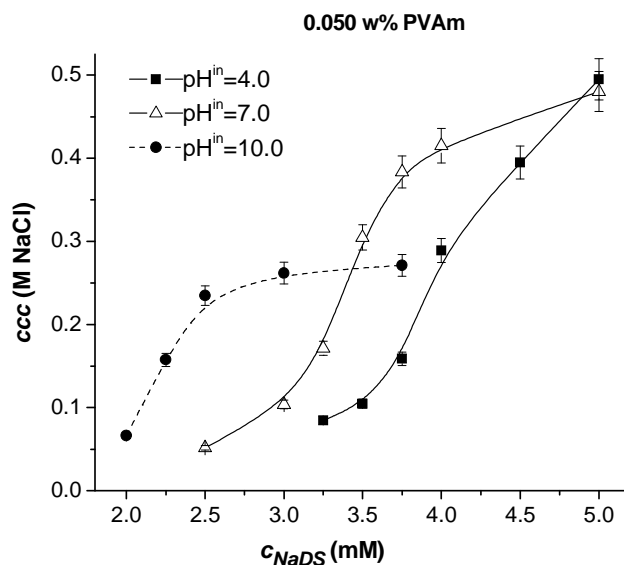
#### ***VI.6 A tenzidfeleslegben képződő diszperziók kinetikai stabilitásának függése a makromolekulák töltésétől és a tenzidkoncentrációtól (2. és 4. közlemények)***

A polielektrolit/tenzid diszperziók kinetikai stabilitása a polielektrolit töltésétől és az alkalmazott tenzidkoncentrációtól is jelentősen függhet. Ennek mikéntje a különböző alkalmazások vonatkozásában és elvi szempontból is fontos. Ezért a továbbiakban a kritikus koaguláltató elektrolit koncentráció említett paraméterektől való függését tárgyalom.

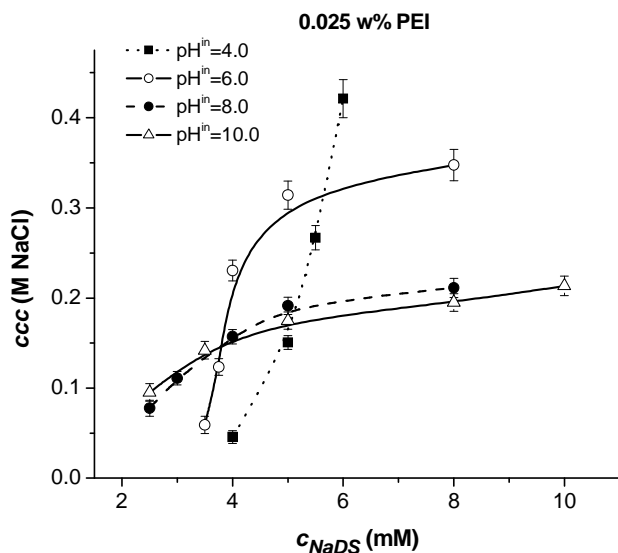
##### ***V.6.1 A kinetikai stabilitás változása a tenzid koncentrációval***

A 30. és 31. ábrákon a PVAm/NaDS és a PEI/NaDS elegyekre vonatkozó kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációt ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében különböző  $\text{pH}^{\text{in}}$  értékeknél (konstans polielektrolit koncentráció mellett). Látható, hogy egy adott  $\text{pH}^{\text{in}}$  érték mellett  $\text{ccc}$  értéke (és így a diszperzió kinetikai stabilitása) nő a tenzidkoncentráció növelésével, majd a nagyobb NaDS koncentrációknál közelítőleg konstans értéket vesz fel. Ez alól egyedül a  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$  a kivétel, ahol a  $\text{ccc}$  meredeken nő a tenzidkoncentráció emelésével a vizsgált koncentrációtartományban.

Ezek az eredmények kvalitatíve a polielektrolit/tenzid nanorészecskék között fellépő vonzó és taszító erők mértékének a NaCl és NaDS koncentrációtól való függésével értelmezhetők (állandó polielektrolit koncentráció mellett).



**30. ábra:** Tenzidfeleslegben képződő PVAm/NaDS diszperziók kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációja a NaDS koncentrációjának függvényében, különböző  $pH^{in}$  értékek mellett.  $c_{PVAm}=0.050$  w%. Az ábrán látható vonalak a kísérleti pontokat kötik össze és nem illesztett görbék.



**31. ábra:** Tenzidfeleslegben képződő PEI/NaDS diszperziók kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációja a NaDS koncentrációjának függvényében, különböző  $pH^{in}$  értékeknél.  $c_{PEI}=0.025$  w%. Az ábrán látható vonalak a kísérleti pontokat kötik össze és nem illesztett görbék.

Mivel a PEI/NaDS és PVAm/NaDS komplexek mérete a nagy tenzid felesleg tartományában közel konstansnak tekinthető (lásd 22-23. és 26. ábra), így a vonzó diszperziós erők mértéke durván a részecskék effektív Hamaker állandójával arányos ( $A_{eff}$ ). Ugyanakkor  $A_{eff}$  a részecskék konstans mérete miatt a makromolekulákhoz kötött tenzid mennyiségének monoton növekvő függvénye. A tenzid felesleg tartományában képződő poliamin/tenzid nanorészecskékben kötött tenzid mennyisége nem nő

számottevően a tenzid koncentráció emelésével (lásd VI.1. fejezet, 13-14 ábra). Így a részecskék közötti vonzó kölcsönhatásokat sem befolyásolja érdemben a NaDS koncentráció növelése (egy adott polielektrolit és NaCl koncentráció mellett).

A töltött polielektrolit/tenzid nanorészecskék között fellépő elektrosztatikus taszító erők mértékét első közelítésben a részecskék elektrokinetikai potenciáljával ( $\zeta \approx \psi_d$ ) jellemezhetjük. A 32. ábrán a PEI/NaDS nanorészecskék elektrokinetikai potenciálja látható a NaDS koncentráció függvényében  $\text{pH}^{\text{in}} = 4.0$  (32a. ábra) és  $\text{pH}^{\text{in}} = 8.0$  (32b. ábra) esetén, hozzáadott só nélkül, valamint 0.1 M NaCl közegben ( $c_{\text{PEI}} = 0.025 \text{ w\%}$ ). (Hasonló eredményeket kaptam PVAm/NaDS elegyekre  $\text{pH}^{\text{in}} = 4.0$  és  $\text{pH}^{\text{in}} = 8.0$  mellett).

Konstans  $\text{pH}^{\text{in}}$  és NaCl koncentráció mellett, a PEI/NaDS nanorészecskék elektrokinetikai potenciálja egyre negatívabb lesz a NaDS koncentráció emelésével, a felületükön adszorbeált anionos tenzid növekvő mennyisége miatt. Ezért a tenzidkoncentráció növelésével a polielektrolit/tenzid részecskék között ható elektrosztatikus taszító erők is növekednek. Ez a diszperzió kinetikai stabilitásának növekedéséhez vezet, hiszen a részecskék között fellépő diszperziós erők nem függenek jelentős mértékben a NaDS koncentrációtól.

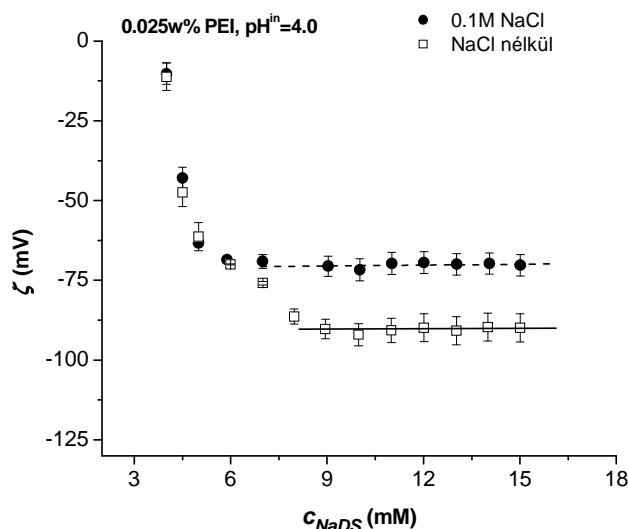
A polielektrolit/tenzid diszperzió kinetikai stabilitása nem növelhető korlátlanul a tenzid koncentrációval. A NaDS *cmc*-jének megfelelő egyensúlyi tenzid koncentrációt elérve a kötött tenzid mennyisége, továbbá a részecskék elektrokinetikai töltése nem nő jelentős mértékben a tenzid analitikai koncentrációjának növelésével. Így a NaDS koncentráció további emelésével a polielektrolit/tenzid nanorészecskék között ható vonzó és taszító erők nem változnak, ezért a *ccc* közel konstanssá válik.  $\text{pH}^{\text{in}} = 4.0$  esetében a *ccc* nem éri el a maximumát, mert ahhoz olyan nagy NaCl koncentráció kellene, melyben a koaguláció kinetika mérések nem valósíthatók meg (a NaDS tömény NaCl oldatban való korlátozott oldhatósága miatt, lásd V.2.5 alfejezet).

#### V.6.2 A *ccc* függése a polielektrolit töltésétől

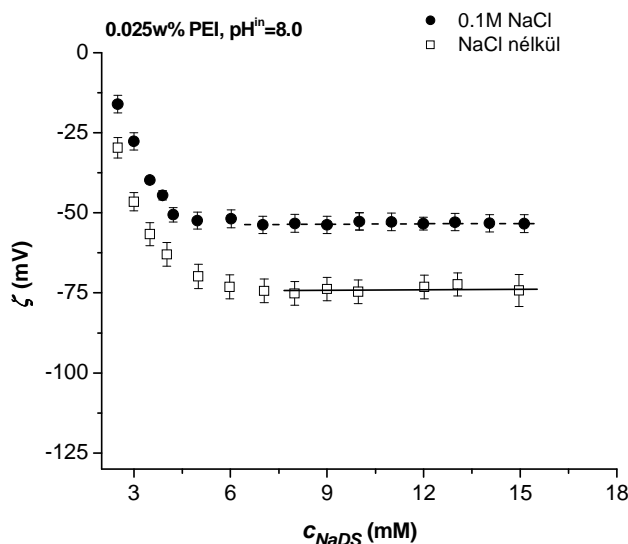
30. és 31. ábrákon az is látható, hogy a nagy tenzidkoncentrációk tartományában a polielektrolit/tenzid diszperziók stabilitása jelentősen nő a PEI, illetve a PVAm molekulák protonáltsági fokának növelésével. Ezen megfigyelés értelmezéséhez számba kell venni azt, hogy hogyan változnak a polielektrolit/tenzid nanorészecskék között ható

vonzó és taszító kölcsönhatások a polielektrolit molekulák töltésének növelésével (konstans elektrolit és egyensúlyi tenzidkoncentráció mellett).

a.



b.



**32. ábra:** A PEI/NaDS nanorészecskék zeta potenciálja az analitikai tenzikoncentráció függvényében só nélkül ( $\square$ ) és 0.1 M NaCl közegben ( $\bullet$ ). a.) pH<sup>in</sup>=4.0; b.) pH<sup>in</sup>=8.0. Az elektrokinetikai potenciált a Henry egyenlet alapján határoztam meg, a mért elektroforetikus mobilitás értékek felhasználásával (lásd (15) egyenlet). A számolás során a víz viszkozitását ( $\eta=10^{-3}$  Pas) és relatív permittivitását ( $\epsilon_r=80$ ) tekintettem a közegre vonatkozó adatnak. Az  $f(\kappa a)$  korrekciós faktor értékét [93] alapján határoztam meg. Ez utóbbi számításnál az  $a=25$  nm értéket használtam a gömbnek feltételezett PEI/NaDS nanorészecskék átlagos sugarára.  $\kappa$  meghatározásához az 1:1 elektrolit koncentrációját ( $c_{el}$ ) az egyensúlyi tenzidkoncentrációval ( $c_e$ ) közelítettem a NaCl nélküli elegyek esetén:  $c_{el} \approx c_e$ . ( $c_e$  értékét a dodecil-szulfát ionok kötési izotermáinak segítségével számoltam, lásd VI.1 fejezet). 0.1 M NaCl közeg esetén a  $c_{el} \approx 0.1$  M közelítést alkalmaztam.  $c_{PEI}=0.025$  w%.

A PEI/NaDS és PVAm/NaDS nanorészecskék mérete a nagy tenzidfelesleg tartományában közel konstans és nem függ jelentősen  $\text{pH}^{\text{in}}$ -től sem (lásd 22-23. és 26. ábrák) így a diszperziós erők mértéke az effektív Hamaker állandóval jellemezhető. Ennek értéke nő a polielektrolit molekulák töltésének és ezáltal a kötött tenzid mennyiségének növelésével (konstans NaCl és egyensúlyi tenzid koncentráció mellett). Ezért a  $\text{pH}^{\text{in}}$  csökkentése a polielektrolit/tenzid nanorészecskék között fellépő diszperziós erők mértékének növekedéséhez vezet az adott kísérleti körülmények mellett.

Ugyanakkor a nagyobb kötött tenzid mennyiség megnöveli a polielektrolit/tenzid nanorészecskék hidrofóbicitását és így a felszínükön történő tenzid adszorpció hajtóerejét. Ez nagyobb elektrokinetikai töltésű (és abszolút értékben nagyobb Stern potenciálú) polielektrolit/tenzid nanorészecskékhez vezethet. Ezt támasztják alá a 32. ábrán látható  $\zeta$  vs.  $c_{\text{NaDS}}$  görbék is, melyek szerint  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ -nél jóval negatívabb PEI/NaDS nanorészecskék képződnek, mint  $\text{pH}^{\text{in}}=8.0$  esetén (mind hozzáadott só nélkül, mindpedig 0.1 M NaCl jelenlétében, a  $\text{cmc}$ -nek megfelelő egyensúlyi tenzidkoncentráció tartományban). Hasonló eredményeket kaptam PVAm/NaDS elegyekre is.

A poliamin molekulák protonáltsági fokának növekedésével tehát mind a vonzó diszperziós, mind pedig a taszító elektrosztatikus erők mértéke nő. Az alacsony  $\text{pH}^{\text{in}}$  értékeknél tapasztalható megnövekedett kinetikai stabilitás valószínűleg annak a következménye, hogy a polielektrolit töltésének növekedésével a polielektrolit/tenzid részecskék között ható elektrosztatikus taszító erők nagyobb mértékben növekednek, mint a diszperziós erők.

Összefoglalva megállapítható, hogy a legstabilabb polielektrolit/tenzid diszperziók a nagy tenzidkoncentrációk, valamint a nagy töltéssűrűségű makromolekulák esetében készíthetők. A tenzidkoncentráció és a polielektrolit töltésének növelése (konstans ionerősség és polielektrolit koncentráció mellett) növeli a tenzidionok adszorpcióját a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén. Ez a részecskék között ható elektrosztatikus taszító erők nagymértékű növekedéséhez vezet, míg a vonzóerők nem változnak jelentős mértékben. Az eredmények értelmezésében a fent említetteken kívül más tényezők is szerepet játszhatnak. Ilyen lehet például a PEI/NaDS és PVAm/NaDS részecskék szerkezetének  $\text{pH}^{\text{in}}$ -től való függése, valamint a kötött tenzid



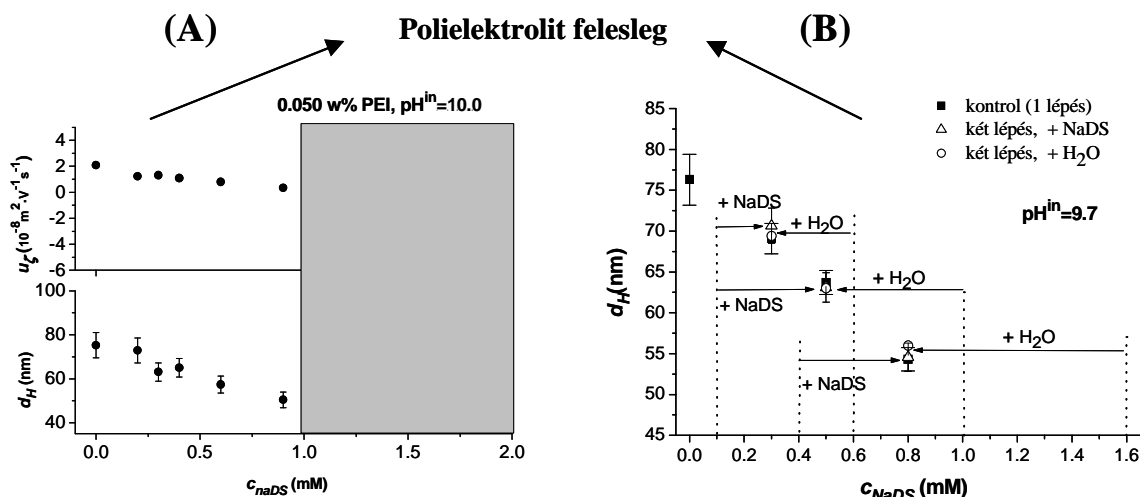
menyiségének változása extrém nagy elektrolit koncentrációk alkalmazása esetén. A jelenség mélyebb megértése további vizsgálatokat igényel.

### ***VI.7 A PEI/NaDS elegyek termodinamikai stabilitása polielektrolit felesleg mellett (3. közlemény)***

Az előző alfejezetekben (VI.3-6) megmutattam, hogy a tenzidfelesleg tartományában hidrofób polielektrolit/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziója képződhet. Ennek kinetikai stabilitását a részecskék –adszorbeált tenzid ionok révén nyert– felületi töltése biztosítja. Nem vizsgáltam viszont a polielektrolit/tenzid elegyek termodinamikai stabilitását olyan körülmények mellett, amikor a tenzidionok mennyisége jóval kisebb a polielektrolit ionos csoportjainak mennyiségéhez képest (polielektrolit felesleg). Éppen ezért, ebben az alfejezetben a polielektrolit feleslegben végbemenő PEI/NaDS komplexképződés egyensúlyi jellegét tanulmányozom.

A 33.(A) ábrán a PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam a tenzidkoncentráció függvényében  $\text{pH}^{\text{in}}=10.0$  és  $c_{\text{PEI}}=0.050$  w% mellett. Az ábra szerint a kis tenzidkoncentrációk tartományában a komplexek mérete és mobilitása monoton csökkenő függvénye a tenzid koncentrációnak egészen a kétfázisú koncentráció tartományig. Hasonló típusú görbéket mértem  $\text{pH}^{\text{in}} < 9.0$  esetén (amikor az amincsoportoknak csak egy kis százaléka protonált), különböző PEI koncentrációk mellett.

A komplexképződés reverzibilitásának tesztjét a 33.(B) ábrán szemléltetem, ahol a PEI/NaDS komplexek átlagos méretét hasonlítom össze háromféle oldatkészítési protokollal (ezek részleteit a 33. ábra szövege tartalmazza). Jól látható, hogy a mért  $d_H$  értékek nem függenek attól, hogy milyen úton értük el a PEI/NaDS rendszer végső összetételét. Ez arra utal, hogy a PEI molekulák kis protonáltsági foka esetén a PEI/NaDS elegyek termodinamikailag stabil oldatok a polielektrolit felesleg tartományában.

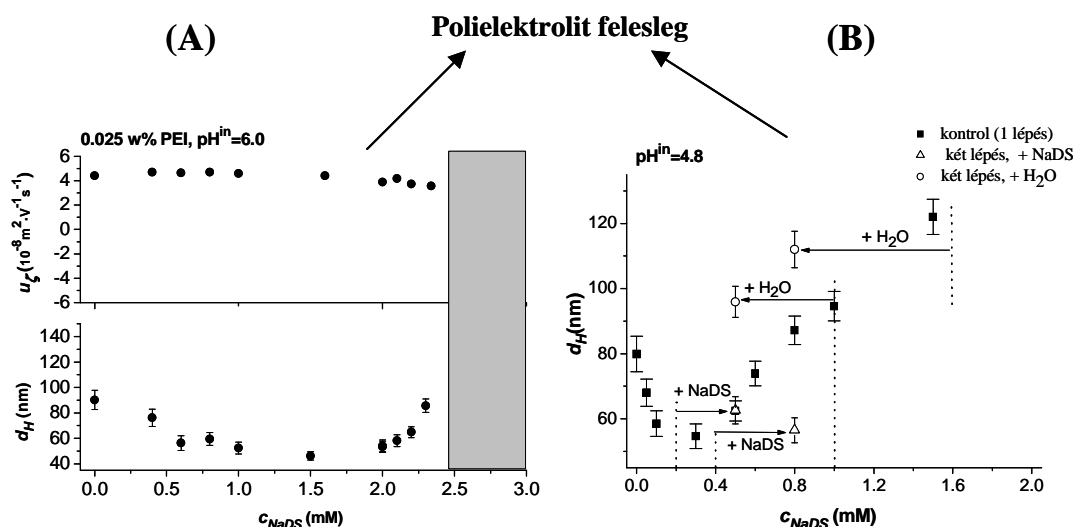


**33. ábra:** (A) A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében. Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_{\zeta}$  értékek meghatározásának hibájával).  $c_{PEI}=0.050$  w% ,  $pH^{in}=10.0$ . A szürke téglalap a nagy turbiditású és/vagy csapadékos összetétel tartományt jelöli.

(B) A komplexképződés reverzibilitásának tesztje, a PEI/NaDS komplexek  $d_H$  értékei alapján.  $c_{PEI}=0.050$  w% ,  $pH^{in}=9.7$ . A PEI/NaDS elegyek végső állapotát háromféleképpen értem el. 1. ( $\blacksquare$ ) kontrol: Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével, egy lépésben készültek és a mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. 2. ( $\circ$ ) Az elegyek két lépésben készültek. Először PEI/NaDS elegyeket készítettem megállított áramlásos keveréssel, és ezeket 24 óráig állni hagytam. Ezután ezeket az elegyeket egyenlő térfogatú vízzel elegyítettem (megállított áramlásos keverés) és a DLS mérések ezután 24 órával történtek. 3. ( $\triangle$ ) Az elegyek két lépésben készültek. Először PEI/NaDS elegyeket készítettem megállított áramlásos keveréssel, és ezeket 24 óráig állni hagytam. Ezután ezeket az elegyeket egyenlő térfogatú tömény NaDS oldattal elegyítettem (megállított áramlásos keverés, a végső tenzid koncentráció jelentősen megnövekedett) és a DLS mérések ezután 24 órával történtek.

#### V.7.1 A PEI/NaDS komplexképződés reverzibilitásának függése a PEI molekulák töltésétől

A 34.(A) ábrán a PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője látható a tenzidkoncentráció függvényében  $pH^{in}=6.0$  és  $c_{PEI}=0.025$  w% mellett. A polielektrolit felesleg tartományában a komplexek mobilitása monoton csökken a tenzid koncentrációval a 33.(A) ábrán látottakhoz hasonlóan. Ugyanakkor, ugyanebben az összetétel tartományban (a kis töltésű PEI molekuláknál tapasztalttól eltérően), a polielektrolit/tenzid komplexek átlagos mérete nem monoton függvénye a tenzidkoncentrációnak. Nevezetesen,  $d_H$  először csökken, majd növekszik a NaDS koncentráció növelésével.



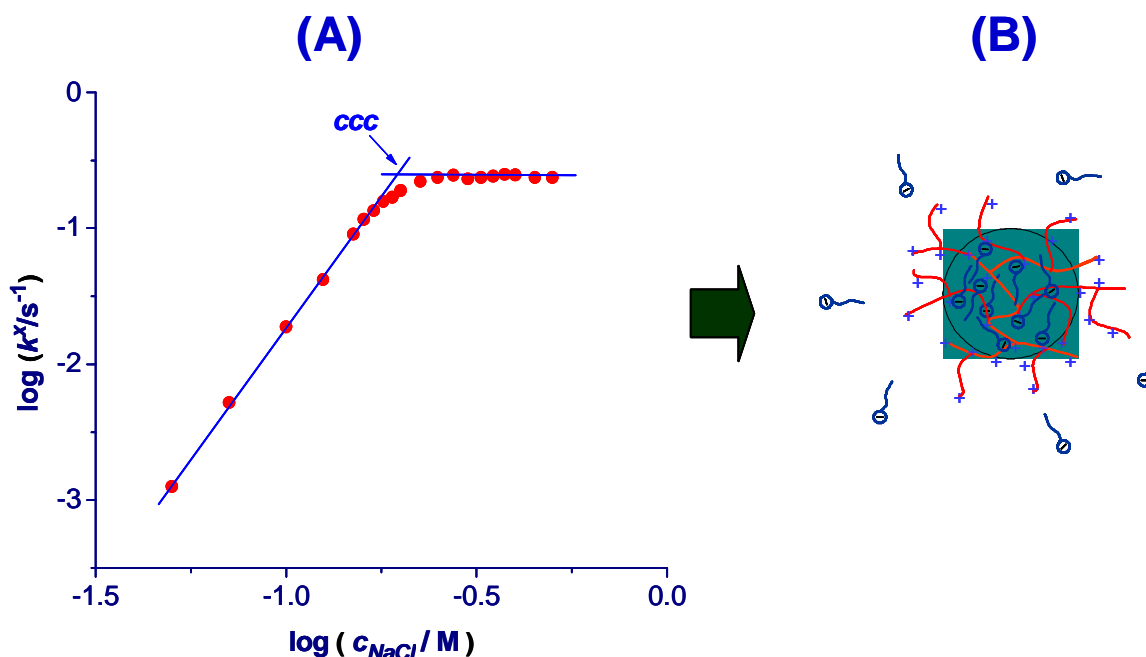
**34. ábra:** (A) A PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében. Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a nagy turbiditású és/vagy csapadékos összetétel tartományt jelöli.  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $pH^{in}=6.0$ . (B) A komplexképződés reverzibilitásának tesztje, a PEI/NaDS komplexek  $d_H$  értékei alapján.  $c_{PEI}=0.050$  w% ,  $pH^{in}=4.8$ . A PEI/NaDS elegyek végső állapotát háromféleképpen érttem el a 33. ábrán leírtaknak megfelelően. A szimbólumok jelentése ugyanaz, mint a 33. ábrán.

Hasonló  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  görbéket mértem a savas pH tartományban, rögzített PEI koncentráció mellett ( $pH^{in}<6.0$ ). A  $pH^{in}$  csökkenésével egyre szélesebb NaDS koncentráció tartományban tapasztalható a  $d_H$  értékek növekedése a tenzikoncentráció függvényében (állandó PEI koncentráció mellett).

A PEI/NaDS komplexképződés reverzibilitását a kis tenzidkoncentrációk tartományában  $pH^{in}=4.8$ -nál is teszteltem. A különféleképpen előállított elegyekben képződő PEI/NaDS komplexek átlagos méretét a tenzid koncentráció függvényében a 34.(B) ábra mutatja. (Ebben az esetben is a 33.(B) ábránál leírt három módszerrel készítettem el az elegyeket.) Jól látható, hogy egy bizonyos koncentráció tartományban (a  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  görbék növekvő szakaszán) a komplexek átlagos mérete jelentősen függ attól, hogy milyen módon értük el a PEI/NaDS elegy végső összetételét. Fontos megjegyezni, hogy a különbözőképpen előállított elegyekben mért  $u_{\zeta}$  és  $d_H$  értékek a kísérleti hibán belül nem változtak több hónapon keresztül.

### V.7.2 Kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződés polielektrolit felesleg mellett

Az előzőek alapján világos, hogy a PEI/NaDS elegyek megfelelő kinetikai stabilitással rendelkező nem-egyensúlyi állapotba kerülhetnek a polielektrolit felesleg tartományában is, ha a PEI molekulák töltése elég nagy. Erre az egyik lehetséges magyarázat ismételten az lehet, hogy az adott koncentráció tartományban a PEI/NaDS nanorészecskék kinetikailag stabil kolloid diszperziója képződik. Ahogy azt már a korábbiakban is láttuk, a polielektrolit/tenzid elegyek kolloid diszperzió jellegét koaguláció kinetikai mérések támaszthatják alá egyértelműen.



**35. ábra:** (A) Pozitív töltésű PEI/NaDS nanorészecskék ( $u_{\zeta}=+4.2 \cdot 10^{-8} m^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$ ) koagulációs sebességi állandójának logaritmusának függvényében. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\log(k^x)$  értékek meghatározásának hibájával).  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $pH^{in}=6.0$  és  $c_{NaDS}=2.20$  mM. (B) A pozitív töltésű, egyedi PEI/NaDS nanorészecske sematikus illusztrációja.

A 35. ábrán a pozitív töltésű PEI/NaDS komplexek ( $u_{\zeta}=+4.2 \cdot 10^{-8} m^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$ ) koagulációs sebességi állandójának logaritmusát láthatjuk a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében  $pH^{in}=6.0$  mellett, a  $c_{PEI}=0.025$  w%, és  $c_{NaDS}=2.20$  mM összetételnél. Az ábra alapján  $k^x$  nő a NaCl koncentráció növekedésével egészen a

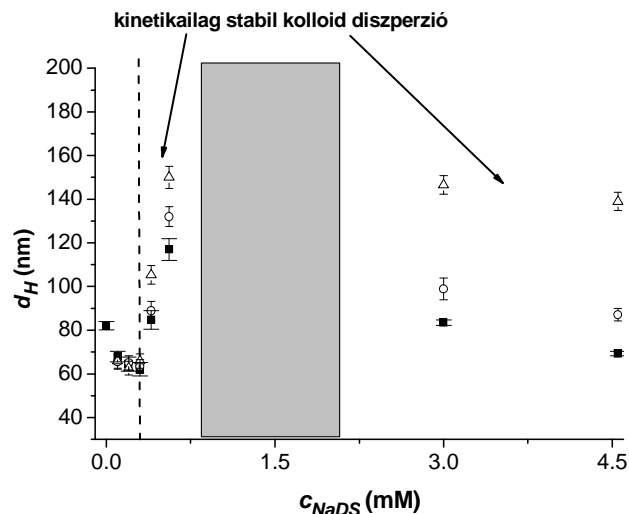
kritikus koaguláltató elektrolit koncentrációig, majd a  $ccc$  fölötti elektrolit koncentrációknál konstanssá válik. Ez bizonyítja az elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződését az adott összetételnél. A polielektrolit/tenzid nanorészecskék töltését a PEI molekulák azon protonált amincsoportjai biztosítják, melyekhez nem kötődnek tenzidionok. Ezt szemlélteti sematikusán a 35.(B) ábra.

Az eddigiek alapján a következő összefoglaló megállapításokat tehetjük a polielektrolit feleslegben történő PEI/NaDS komplexképződésre. A PEI molekulák kis töltéssűrűsége esetén a komplexek mérete csökken a tenzid koncentráció függvényében (konstans polielektrolit koncentráció mellett). Ebben az esetben a transzparens PEI/NaDS elegyek termodinamikailag stabil oldatnak tekinthetők addig a legkisebb NaDS koncentrációig, ahol csapadékképződés figyelhető meg. A PEI protonáltsági fokának növelésével a  $d_H$  vs.  $c_{NaDS}$  görbék jellege gyökeresen megváltozik. A tenzidkoncentráció növelésével a komplexek átlagos átmérője csökken, ugyanakkor a protonált amincsoportokhoz kötött tenzid mennyisége jelentősen nő. Ez olymértékben megnöveli a PEI/NaDS komplexek közötti diszperziós kölcsönhatás erősségét, hogy egy kritikus tenzidkoncentráció felett a pozitív töltésű polielektrolit/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziója képződik. Ennek a diszperzióknak a kinetikai stabilitását a PEI molekulák tenzidionok által nem kompenzált felületi töltései biztosítják. A tenzidkoncentráció további emelésével azonban a kötött tenzid mennyiségének növekedése miatt a PEI/NaDS részecskék pozitív töltése csökken, ami kinetikailag stabil aggregátumok megjelenéséhez vezet. Ezért ebben a tartományban a tenzidkoncentráció függvényében növekvő  $d_H$  értékeket detektálhatunk. Az aggregátumok képződése annál inkább preferált, minél nagyobb a PEI molekulák töltése és minél kisebb a PEI/NaDS nanorészecskék elektrokinetika töltése.

## ***VI.8 Az inert elektrolit fázistulajdonságokra gyakorolt hatásának értelmezése (2. és 4. közlemények)***

A kolloid diszperzió képződésének koncepciója lehetővé teszi az inert elektrolitnak a polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságaira gyakorolt hatásának mélyebb megértését is. A II.3.2 alfejezetben bemutattam, hogy ebben a vonatkozásban az irodalom nem egységes. Ebben az alfejezetben a témakörben található, egymásnak

látszólag ellentmondó kísérleti eredményeket [27, 43-44], továbbá a saját megfigyeléseimet fogom értelmezni.

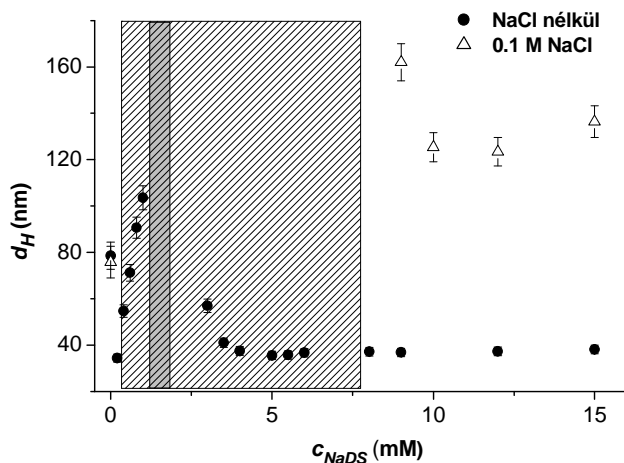


**36. ábra:** A PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében 0.1 M NaCl jelenlétében. A dinamikus fényszórás méréseket az oldatkészítés után rögtön, (■), 24 órával (○) valamint 5 nappal (△) hajtottam végre. A szürke téglalap a nagy turbiditású és/vagy csapadékos összetétel tartományt jelöli.  $c_{PEI}=0.005$  w%,  $pH^{in}=4.0$ .

A 36. ábrán a PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője látható a NaDS koncentráció függvényében 0.1 M NaCl jelenlétében, az oldatkészítés után azonnal, 24 órával, és 5 nappal (a PEI molekulák nagy protonáltsági foka és kis koncentrációja mellett;  $c_{PEI}=0.005$  w%,  $pH^{in}=4.0$ ). Jól látható, hogy egy adott összetételnél mért  $d_H$  értékek időben növekednek a tenzidfelesleg, valamint a polielektrolit felesleg tartományában is (ez utóbbi esetben a tenzidkoncentrációval növekvő komplex méret tartományában). Ez a megfigyelés a pozitív, illetve a negatív töltésű PEI/NaDS nanorészecskék koagulációjával értelmezhető, melynek sebessége jelentősen megnövekszik 0.1 M NaCl-ban.

Mivel a koaguláció kezdeti sebessége a kolloid részecskék koncentrációjának négyzetével arányos (lásd 21. egyenlet), a polielektrolit koncentrációjának növelésével a polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregációjának hatása még jelentősebb lesz a fázis tulajdonságokra. Ezt szemléltetem a 37. ábrán, ahol a PVAm/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében 0.1 M NaCl jelenlétében, továbbá hozzáadott só nélkül (az oldatkészítés után 24 órával). Az ábra szerint a csapadékos összetétel tartomány jelentősen megnövekszik 0.1 M NaCl

közegben. Hasonló jelenséget figyelhetünk meg a PEI/NaDS és PDAC/NaDS elegyek, valamint a Naderi és munkatársai által tanulmányozott kationos polielektrolit/NaDS elegyeknél is [43].



**37. ábra:** A PVAm/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében 0.1 M NaCl jelenlétében ( $\Delta$ ) és hozzáadott só nélkül ( $\bullet$ ). A szürke téglalap és a sátrózott téglalap a csapadékos tartományt jelöli NaCl nélkül, illetve 0.1 M NaCl-ban. A dinamikus fényszórás méréseket az oldakészítés után 24 órával hajtottam végre.  $c_{PVAm}=0.050$  w%,  $pH^{in}=7.0$ .

Thalberg és munkatársainak (szénhidrátvázas anionos polielektrolitok és kationos tenzidek elegyeire vonatkozó) klasszikus tanulmányai látszólag ellentmondanak ezeknek a megfigyeléseknek [27]. A szerzők ugyanis azt tapasztalták, hogy az úgynevezett kritikus elektrolit koncentráció (*cec*) felett, a polielektrolitok és tenzidek asszociációja, és így a csapadékos összetétel tartomány (az úgynevezett asszociatív fázisszeparáció) teljesen megszüntethető. Ez azzal kapcsolatos, hogy nagy inert elektrolit koncentráció alkalmazásával (1:1 elektrolit esetén  $> 0.5$  M) olyan mértékben csökkenhet az egyedi tenzidmolekulák koncentrációja (a micella képződés extrém kis tenzidkoncentrációknál történő megindulása miatt), hogy ez a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségének jelentős csökkenéséhez, és így az egyensúlyi kétfázisú tartomány megszűnéséhez vezet [27]. Extrém nagy elektrolit koncentrációnál figyeltek csak meg csapadékképződést, ekkor azonban a tenzid só vált ki (szegregatív fázisszeparáció) [27].

A koloid diszperzió képződésének koncepciója alapján az inert elektrolit 37. ábrán szemléltetett hatása és Thalberg megfigyelései között nincs ellentmondás. Az általunk tanulmányozott kationos polielektrolit/tenzid elegyek esetén ugyanis az

ionerősség növelése a kinetikailag stabil összetétel tartományt csökkenti, és nem az egyensúlyi kétfázisú tartomány szélességét növeli (az alkalmazott NaCl koncentráció tartományban).

A PEI/NaDS, PVAm/NaDS vagy PDAC/NaDS elegyeknél olyan nagy elektrolit koncentráció kellene a kötött tenzid mennyiségének (és így az aszociatív fázisszeparációnak) a visszaszorításához, ami a NaDS tömény NaCl-ban való korlátozott oldhatósága miatt nem megvalósítható.

Megfelelően nagy oldhatósággal rendelkező polielektrolitok és/vagy tenzidek elegyei esetén az inert elektrolitnak mind a kinetikai stabilitásra, mind pedig az egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása megfigyelhető. Voisin és munkatársai például cellulóz alapú kationos polielektrolit és nátrium-lauril-éter-szulfát elegyénél, köztes elektrolit koncentrációk alkalmazásánál a csapadékos kétfázisú koncentráció tartomány növekedését figyelték meg (ami az elegyek kinetikailag stabil összetétel tartományának csökkenésével függ össze) [44]. Ugyanakkor nagy elektrolit koncentrációknál ( $> 1 \text{ M NaCl}$ ) a polielektrolit/tenzid komplexképződés hiányát, továbbá a csapadékos koncentráció tartomány teljes eltűnését tapasztalták (ami az egyensúlyi tenzid kötődés és az egyensúlyi kétfázisú összetétel tartomány visszaszorításával értelmezhető) [44].



## VII. A polielektrolit/tenzid asszociáció szabályozásának új lehetőségei

Kutatásaim egyik fő motivációja a csapadékos koncentráció tartomány valamint a polielektrolit/tenzid asszociátumok méretének és szerkezetének szabályozása volt. A kolloid diszperzió képződésének koncepciója alapján a kétfázisú koncentráció tartomány elvben befolyásolható megfelelő adalékanyagok alkalmazásával. Erre mutatok példát az első két alfejezetben, ahol a PEI/NaDS elegyek tulajdonságait tanulmányozom nem-ionos tenzid, illetve semleges polimer jelenlétében. Másfelől a polielektrolit/tenzid rendszerek nem-egyensúlyi állapota azt is jelenti, hogy az elegyek elkészítésének módja is befolyásolhatja a rendszer végső állapotát. Ezért a fejezet utolsó részében az oldatkészítés módjának a komplexképződésre, valamint a kétfázisú összetétel tartomány nagyságára gyakorolt hatását vizsgálom.

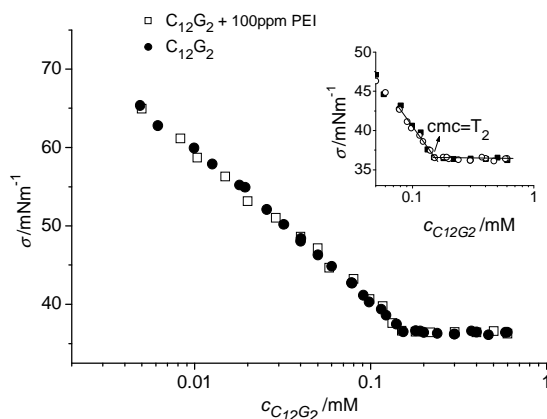
### ***VII.1 A fázistulajdonságok szabályozása semleges tenzid hozzáadásával (7. közlemény)***

Mivel a jövőbeni alkalmazások számára fontos cél, hogy környezetbarát tenzideket használjanak a különböző termékekben, ezért a PEI/NaDS rendszer esetén a semleges n-dodecil- $\beta$ -D-maltozid ( $C_{12}G_2$ ) tenzidnek a komplexképződésre és a fázistulajdonságokra gyakorolt hatását tanulmányoztam.

#### ***VII.1.1 A PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ elegyekben fellépő individuális kölcsönhatások***

E komplex rendszer tulajdonságainak vizsgálata előtt érdemes először a komponensek között fellépő kölcsönhatásokat áttekinteni. A VI.1 és VI.3 fejezetben bemutatott kötési izotermák és egyéb kísérleti eredmények szerint a hiperelágazó PEI molekulák és a dodecil-szulfát ionok között jelentős kölcsönhatás van. A PEI és a dodecil-maltozid között fellépő kölcsönhatás jellemzésére a 38. ábrán a PEI/ $C_{12}G_2$  elegyek felületi feszültségét ábrázoltam a nem-ionos tenzid koncentrációjának függvényében ( $c_{PEI}=100\text{ppm}$ ).

A PEI nélkül, illetve annak jelenlétében mért  $\sigma$  vs.  $c_{C12G2}$  görbék a kísérleti hibán belül megegyeznek, ezért a polimer nélküli micellák megjelenéséhez tartozó  $T_2$  koncentráció is megegyezik a  $cmc$  értékével. Mindezen megfigyelések más mérési eredményekkel (mint például dinamikus fényszórás, elektroforetikus mobilitás, stb.) összhangban arra utalnak, hogy a dodecil-maltozid és a PEI molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható.



**38. ábra:** A felületi feszültség a dodecil-maltozid koncentrációjának függvényében. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek.  $c_{PEI}=0$  (●) és 100 ppm (□),  $pH^{in}=6.0$ . A kis ábra a grafikonon ugyanazt a görbét mutatja a  $cmc$  illetve  $T_2$  közelében. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\sigma$  értékek meghatározásának hibájával).

Ugyanakkor az anionos és semleges tenzidmolekulák közötti kölcsönhatás nem hanyagolható el. Hines és munkatársainak munkája alapján NaDS-t és  $C_{12}G_2$ -t is tartalmazó vegyes micellák keletkeznek egy bizonyos összetétel tartományban [118]. Az általam tanulmányozott koncentráció tartományt úgy választottam meg, hogy a vegyes micellák mennyisége elhanyagolható legyen.

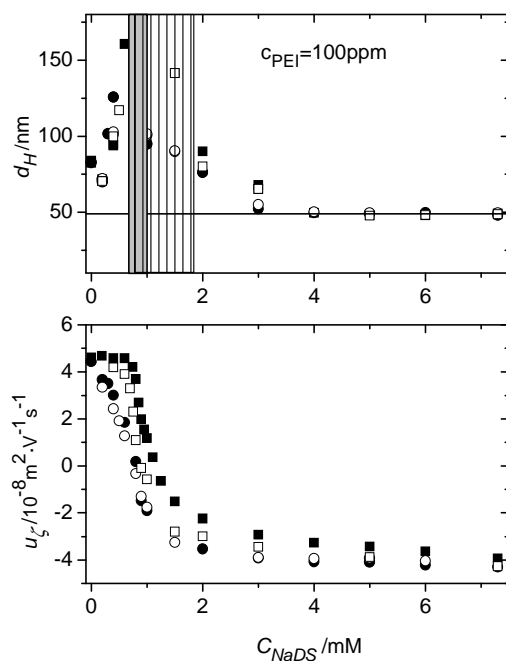
### VII.1.2 A dodecil-maltozid hatása a polielektrolit/tenzid komplexképződésre

A 39. ábrán a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét és elektroforetikus mobilitását ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében  $c_{PEI}=100$  ppm polimer koncentrációnál. A mérések állandó  $C_{12}G_2$  koncentráció és  $pH^{in}=6.0$  mellett zajlottak.

Az ábrák alapján a komplexek mérete és elektrokinetikai töltése a NaDS koncentráció függvényében a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan változik. A PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  komplexek nettó pozitív töltése és mérete kis NaDS koncentrációknál csökken a tenzidkoncentráció függvényében. Ha a NaDS koncentrációt tovább növeljük, akkor a polielektrolit/tenzid komplexek nagy aggregátumokat, illetve csapadékot képeznek. Végül, nagy tenzidfeleslegben negatív töltésű és kisméretű polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek. Ez utóbbi tenzidkoncentráció tartományban a PEI/NaDS és PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  komplexek mérete közel azonos ( $d_H=49 \pm 2$  nm). A 39. ábrán láthatókhöz hasonló eredményeket kaptam  $c_{PEI}=20$  ppm és  $pH^{in}=6.0$  esetén is.

A komplexek áttöltődése tenzidfeleslegben a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan a dodecil-szulfát ionok polielektrolit/tenzid nanorészecskék felületén történő adszorpciójával

magyarázható, ami a PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> részecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziójának képződéséhez vezet.



**39. ábra:** A PEI, NaDS és C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> tartalmú komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $d_H$ ) és elektroforetikus mobilitása ( $u_z$ ) a NaDS koncentráció függvényében. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A különböző szimbólumok a különböző C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> tenzidkoncentrációnál keletkező komplexekre vonatkoznak: 0 mM (■), 0.30 mM (□), 1.0 mM (●) és 2.0 mM (○) C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával). A sátozott valamint a szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli  $c_{C_{12}G_2} = 0$ , illetve 1 mM esetén.  $pH^{in} = 6.0$ ,  $c_{PEI} = 100$  ppm.

A 39. ábra szerint a C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> tenzid jelenléte nagymértékben befolyásolja a polielektrolit/tenzid diszperzió kinetikailag stabil összetétel tartományát. A komplexek áttöltődése jóval kisebb NaDS koncentrációknál kezdődik C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> jelenlétében, mint a nem-ionos tenzid nélkül. Az is megállapítható, hogy a PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> elegyre a kinetikailag stabil diszperzióhoz tartozó NaDS koncentráció tartomány lényegesen nagyobb, mint a PEI/NaDS rendszer esetén (azonos  $pH^{in}$  és  $c_{PEI}$  értékek mellett).

Ezek az eredmények az anionos és nem-ionos tenzidmolekulák polielektrolit/tenzid nanorészecskék felületén történő szinergikus kötődésével értelmezhetők. Ezt megerősíti az a megfigyelés, hogy dodecil-maltozid jelenlétében a NaDS különböző szilárd felületeken mért adszorpciós izotermájának kezdeti szakasza meredekebbé válik [119]. Más ionos és nem-ionos tenzid elegyénél is megfigyelték, hogy a tenzidek adszorpciója szinergikus, különösen az ionos tenziddel ellentétes töltésű felületeken [120-122]. A jelenséget az

adszorbeált tenzidmolekulák alkállancái között fellépő hidrofób kölcsönhatással magyarázzák [119-122].

A szinergikus tenzidkötődés miatt az anionos tenzidből nagyobb mennyiség kötődik a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén egy adott NaDS koncentráció esetén, ha dodecil-maltozidot adunk a rendszerhez. Ezzel magyarázható, hogy a kinetikailag stabil kolloid diszperzióhoz tartozó összetétel tartomány megnövekszik nem-ionos tenzid jelenlétében. Ez azonban nem az egyensúlyi kétfázisú összetétel tartomány csökkenését jelenti, mint ahogy azt az irodalomban néhol olvashatjuk [123-126].

A 39. ábra alapján az is elmondható, hogy a kinetikailag stabil NaDS koncentráció tartomány (állandó polielektrolit koncentráció mellett) nem növelhető korlátlanul a nem-ionos tenzid koncentrációjának növelésével. (A semleges tenzid hatása a komplexek elektroforetikus mobilitására és a diszperzió kinetikailag stabil összetétel tartományára kb. 0.30 mM és 1.0 mM  $C_{12}G_2$  koncentrációnál éri el a maximumot  $c_{PEI}=20$  és 100 ppm esetén).

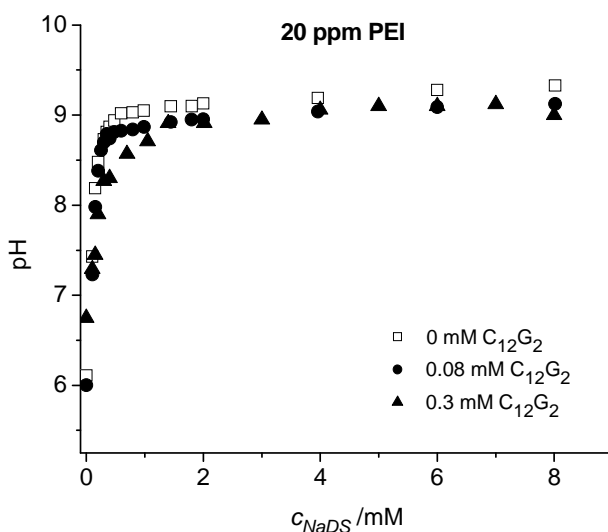
Ez utóbbi megfigyelések a vegyes micellák megjelenésével magyarázhatóak. Hines és munkatársai szerint a NaDS és  $C_{12}G_2$  nem képez vegyes micellákat 0.08 mM  $C_{12}G_2$  koncentráció alatt [118]. Ugyanakkor 0.08 mM  $C_{12}G_2$  koncentráció felett vegyes micellák is képződhetnek. Mivel a  $C_{12}G_2$  *cmc*-je jóval kisebb a NaDS *cmc*-jénél, ezért a  $C_{12}G_2$ /NaDS arányt növelve a nem-ionos tenzidmolekulák egyensúlyi koncentrációja a dodecil-maltozid *cmc*-jének megfelelő értéket közelíti (0.15 mM). Ezért valószínűleg sem az anionos, sem pedig a nem-ionos tenzid kötött mennyisége nem változik a  $C_{12}G_2$  koncentráció további növelésével.

### VII.1.3 A tenzidmolekulák kötődésének követése pH mérésekkel

A VI.3.1 és VI.4.1 fejezetekben már láttuk, hogy a poliamin oldatok egy sajátos tulajdonsága, hogy az anionos tenzid kötődésének eredményeként megnövekszik az amincsoportok átlagos protonáltsági foka, valamint a poliamin/NaDS elegyek pH-ja. A pH változását a NaDS koncentráció függvényében (konstans PEI koncentráció mellett) a dodecil-szulfát ionok protonált amincsoportokhoz történő kötési egyensúlyának, továbbá az amincsoportok protonálódási egyensúlyának figyelembevételével értelmeztem a (34), (36)-(40) egyenletek alapján. Ez a modell azt jósolja, hogy a pH a protonált amincsoportokhoz kötött anionos tenzid mennyiségének monoton növekvő függvénye.

A 40. ábra a pH változását mutatja a NaDS koncentráció függvényében a PEI/NaDS és PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  rendszerekre, állandó dodecil-maltozid koncentrációk és  $c_{PEI}=20$  ppm esetén. A PEI/NaDS rendszerek esetében –a 21. ábrán szereplő adatokkal összhangban–

nagymértékű pH növekedés figyelhető meg a NaDS koncentráció növelésével. Ugyancsak jelentősen nő a pH a NaDS koncentráció függvényében a  $C_{12}G_2$  tenzidet tartalmazó rendszerek esetén is. A grafikonon az is látható, hogy minél nagyobb a nem-ionos tenzid koncentrációja, annál kisebb a pH értéke egy adott NaDS koncentrációnál. Ez a (34), (36)-(40) egyenletek alapján arra utal, hogy  $C_{12}G_2$  jelenlétében a protonált amincsoportokhoz kötött anionos tenzid mennyisége csökken. Ennek látszólag ellentmond az, hogy a 39. ábrán látható  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  görbe azt jelzi, hogy egy adott NaDS koncentrációnál nagyobb mennyiségű dodecil-szulfát ion kötődik a PEI molekulákhoz  $C_{12}G_2$  jelenlétében, mint annak hiányában. Ez az ellentmondás azzal oldható fel, ha feltesszük, hogy az anionos vagy a nem-ionos tenzidmolekulák a semleges amincsoportokhoz is kötődhetnek. Egy ilyen típusú tenzidkötődés a pH csökkenéséhez vezet. Ezért a pH változásának kvantitatív leírásához további, a semleges amincsoportokhoz történő tenzidkötődést is figyelembevevő egyensúlyi összefüggések szükségesek.



**40. ábra:** A PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  elegyek pH-ja a NaDS koncentráció függvényében. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. 0 mM ( $\square$ ), 0.08mM ( $\bullet$ ) és 0.3 mM ( $\blacktriangle$ )  $C_{12}G_2$ .  $pH^{in}=6$ ,  $c_{PEI}=20$  ppm. (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával).

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy  $C_{12}G_2$  jelenlétében a polielektrolit/tenzid komplexek töltése és átlagos mérete, valamint a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  elegyek pH-ja a NaDS koncentráció függvényében a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan változik. Nagy NaDS koncentrációnál a negatív töltésű PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  nanorészecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója keletkezik.

Ugyanakkor dodecil-maltozid jelenlétében a komplexek áttöltődése jóval kisebb NaDS koncentrációnál történik, mint a PEI/NaDS rendszerénél. Ez a megfigyelés az anionos és nem-ionos tenzidmolekulák polielektrolit/tenzid nanorészecskék felületén történő szinergikus kötődésével értelmezhető. A szinergikus tenzidkötődés következménye, hogy a kinetikailag stabil kolloid diszperzió nagyobb NaDS koncentráció tartományban keletkezik a PEI/NaDS rendszerhez képest. A PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> elegyek pH-jának változása a NaDS koncentrációval arra utal, hogy a tenzidmolekulák a protonált és a semleges amincsoportokhoz is kötődhetnek.

## ***VII.2 Ellentétes töltésű tenzidek és makromolekulák önszerveződése semleges polimer jelenlétében (1. közlemény)***

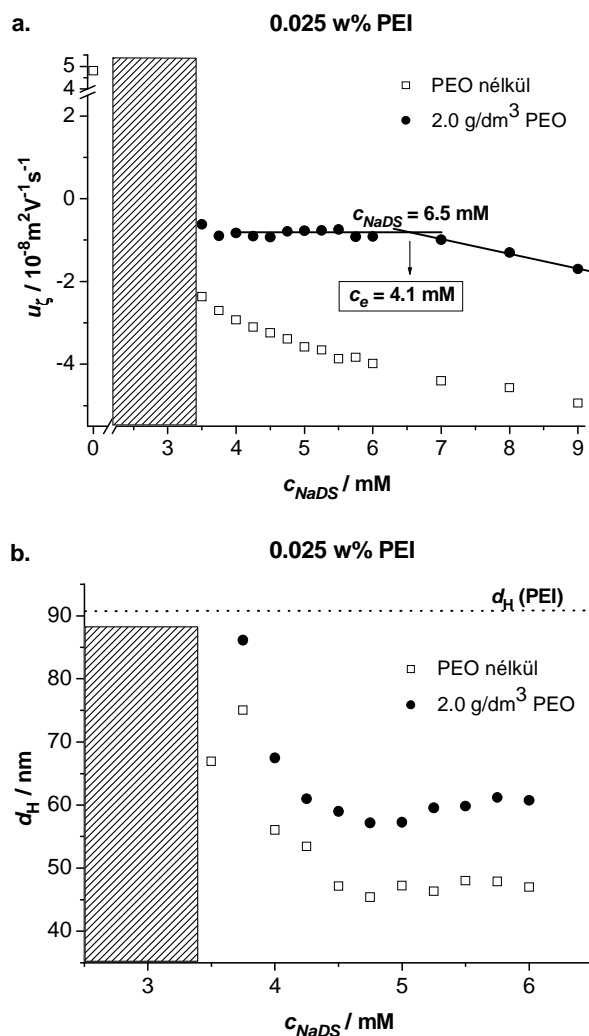
A polielektrolit és tenzid molekulák asszociációját elvben egy semleges polimer is befolyásolhatja. Ebben az alfejezetben azt tanulmányozom, hogy hogyan hat a poli(etilén-oxid) (PEO,  $M_w=100000$ ) jelenléte a PEI és NaDS közötti asszociációra. A vizsgálatokat pH<sup>in</sup>=6.0 esetében végeztem, a tenzidfelesleg tartományára koncentrálna. Ezen komplex rendszer tulajdonságainak tárgyalása előtt érdemes számbavenni az egyes oldatkomponensek közötti kölcsönhatásokat. Dinamikus fényszórás és elektroforetikus mobilitás mérések alapján a PEI és PEO molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható. Ugyanakkor az anionos tenzid mind a PEO, mind pedig a PEI molekulákhoz kötődhet. A PEO/NaDS kölcsönhatás kooperatív, és akkor detektálható, ha a tenzidmolekulák egyensúlyi koncentrációja nagyobb mint a kritikus aggregációs koncentráció  $c_e > cac^{PEO/SDS}$ . Ezzel szemben a PEI/NaDS kölcsönhatás nem-kooperatív és a dodecil-szulfát ionok kötődése a  $cac^{PEO/SDS}$ -nél nagyságrendekkel kisebb tenzidkoncentrációknál is kimutatható a PEI molekulákon.

### ***VII.2.1 A PEO molekulák adszorpciója a hidrofób polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén.***

A 41.a és b ábrákon a PEI/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam az analitikai tenzid koncentráció függvényében PEO nélkül, valamint 2.0 g/dm<sup>3</sup> PEO jelenlétében ( $c_{PEI}=0.025$  w%, az ábra elsősorban a tenzidfelesleg tartományát mutatja). Neutrális polimer nélkül a negatív töltésű komplexek mobilitása monoton csökkenő függvénye a tenzidkoncentrációnak, a PEI/NaDS nanorészecskék felszínén történő növekvő mértékű tenzidadszorpció miatt. Ugyanebben a

koncentráció tartományban kis és közelítőleg konstans méretű PEI/NaDS nanorészecskék képződnek.

A semleges PEO molekulák jelenléte drasztikusan megváltoztatja az elektroforetikus mobilitás és a látszólagos hidrodinamikai átmérő függését a tenzidkoncentrációtól. A tenzidfelesleg tartományában közel konstans és kis negatív mobilitás értékek detektálhatók egy igen széles NaDS koncentráció tartományban. Egy kritikus össztenzid koncentrációnál ugyanakkor ( $c_{NaDS}=6.5 \pm 0.1$  mM) egy töréspont jelenik meg az  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  görbéken. Efelett a NaDS koncentráció felett  $u_\zeta$  ismét csökken a tenzidkoncentráció növelésével. Hasonló  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  görbéket mértem  $c_{PEI}=0.010$  w% esetén is  $c_{PEO}=2.0$  g/dm<sup>3</sup> jelenlétében.



**41. ábra:** A PEI/NaDS komplexek (a) átlagos elektroforetikus mobilitása és (b) látszólagos hidrodinamikai átmérője az analitikai tenzidkoncentráció függvényében PEO jelenlétében, illetve anélkül.  $c_{PEO}=0$  ( $\square$ ) és 2.0 g/dm<sup>3</sup> ( $\bullet$ ). Az elegyek a PEI és NaDS oldatok megállított áramlásos módszerrel történő elegyítésével készültek, melyek mindegyike ugyanolyan koncentrációjú PEO-t tartalmazott. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_\zeta$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával)  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $\text{pH}^{\text{in}}=6.0$ .

A  $u_\zeta$  vs.  $c_{NaDS}$  görbék alakja tenzidfeleslegben az anionos tenzid semleges polimeren meginduló kooperatív kötődésével kapcsolatos. A dodecil-szulfát ionok PEI-re vonatkozó kötési izotermája alapján ( $pH^{in}=6.0$  esetében) a töréspontokhoz tartozó egyensúlyi tenzidkoncentráció  $c_e=4.1 \pm 0.2$  mM, és  $4.2 \pm 0.2$  mM,  $c_{PEI}=0.010$  és  $0.025$  w% esetén. Ezek a  $c_e$  értékek a kísérleti hibán belül megegyeznek a  $cac^{PEO/SDS}$ -el (hozzáadott elektrolit nélkül) [52].

A továbbiakban azon összetétel tartományban tapasztaltak leírására törekszem, ahol a PEO/NaDS kölcsönhatás elhanyagolható (vagyis  $c_e < cac^{PEO/SDS}$ ). A 41. ábra alapján ebben a tartományban a PEO nélküli elegyekhez képest (abszolút értékben) jóval kisebb mobilitás értékekkel és ugyanakkor nagyobb átlagos mérettel rendelkező polielektrolit/tenzid komplexek jönnek létre a semleges polimer jelenlétében. Ezen megfigyelésnek egy lehetséges magyarázata az, hogy a PEO molekulák adszorbeálódnak a hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék felszínén. Ennek az adszorpciónak a hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás, hasonlóan a levegő/vizes oldat határfelületen történő PEO adszorpcióhoz [51].

A PEO adszorpció megnöveli a PEI/NaDS nanorészecskék átlagos hidrodinamikai méretét, ugyanakkor az adszorbeált PEO réteg vastagságától függő mértékben csökkenti a részecskék elektrokinetikai potenciálját. Így az adszorbeált PEO réteg vastagsága ( $d_{ads}^{PEO}$ ) becsülhető a PEO jelenlétében, illetve anélkül mért  $u_\zeta$  és  $d_H$  értékekből is.  $d_{ads}^{PEO}$  meghatározásánál feltettem, hogy a PEO molekulák adszorpciója nem változtatja meg a PEI/NaDS nanorészecskék töltését és szerkezetét, valamint a Debye-Hückel (kis Stern potenciál) közelítést alkalmaztam. (Fontos megjegyezni, hogy független viszkozitás és pH mérések alapján az alkalmazott PEO koncentrációknál a közeg viszkozitása és a PEI molekulákon kötött tenzid mennyisége a kísérleti hibán belül nem változott).

A 3. táblázatban a mobilitás és DLS mérésekből meghatározott adszorbeált PEO rétegvastagság értékeket láthatjuk különböző tenzidkoncentrációknál ( $c_{PEI}=0.025$  w% és  $c_{PEO}=2.0$  g/dm<sup>3</sup>). A kétféle módon meghatározott  $d_{ads}^{PEO}$  értékek elfogadható egyezést mutatnak és arra utalnak hogy kiterjedt adszorbeált PEO réteg képződik a polielektrolit/tenzid nanorészecskéken. Hasonló  $d_{ads}^{PEO}$  értékeket kaptam  $c_{PEI}=0.010$  w% és  $c_{PEO}=2.0$  g/dm<sup>3</sup> esetén is.

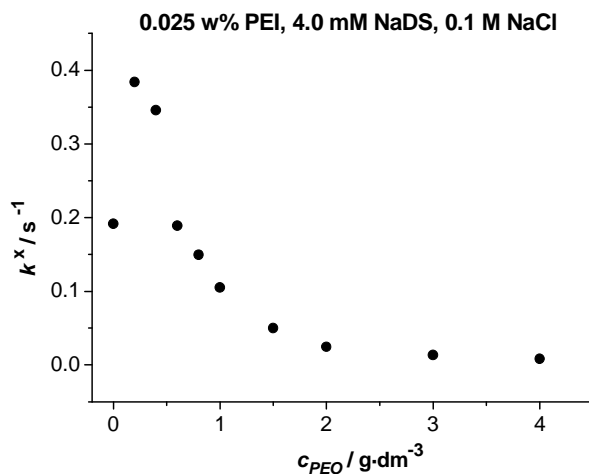
A klasszikus kolloid stabilitás elméletéből ismert, hogy egy elegendően nagy méretű semleges polimer (melyre nézve a közeg jó oldószer) adszorpciója jelentősen befolyásolhatja



a kolloid diszperziók kinetikai stabilitását. Ezt szemléltetem a 42. ábrán, ahol a polielektrolit/tenzid nanorészecskék koagulációjának sebességi állandója látható a PEO koncentráció függvényében 0.1 M NaCl közegben ( $c_{PEI} = 0.025$  w%,  $c_{NaDS} = 4.0$  mM). Az ábra alapján a PEI/NaDS nanorészecskék aggregációjának sebessége előbb növekszik, majd csökken a neutrális polimer koncentrációjának növelésével. Nagy PEO koncentrációknál  $k^x$  nagyon kis értékeket vesz fel, vagyis a polielektrolit/tenzid diszperzió kinetikai stabilitása jelentősen megnő. Hasonló görbéket mértem más tenzid koncentrációk és  $c_{PEI}=0.010$  w% esetében nagy sókoncentrációk mellett ( $c_{NaCl} > 0.1$  M).

$c_{NaDS}$ (mM)	$d_{ads}^{PEO a}$ ( $\pm 2$ nm)	$d_{ads}^{PEO b}$ ( $\pm 2$ nm)
4.8	6	9
5.0	5	9
5.3	7	8
5.5	6	9
5.8	7	7
6.0	7	7

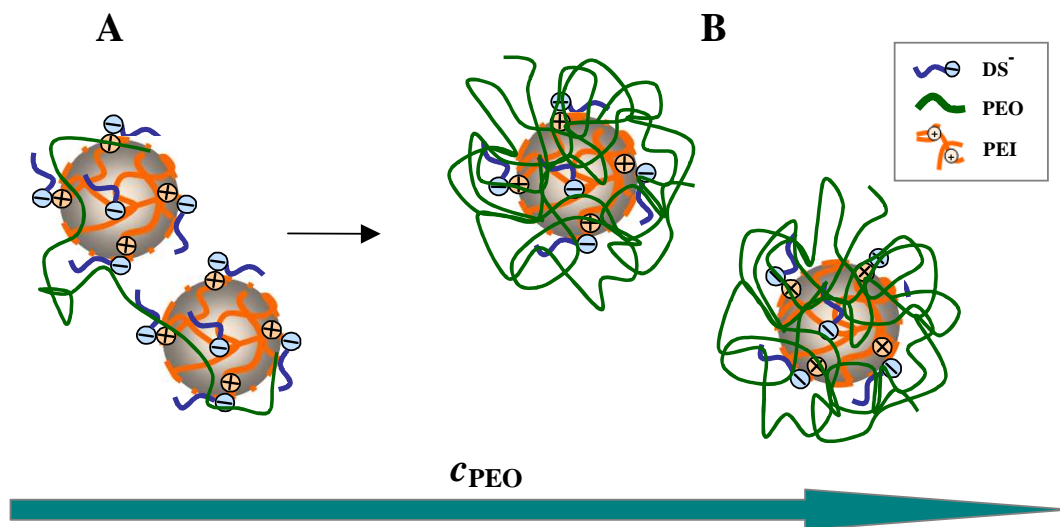
**3. táblázat:** A PEI/NaDS nanorészecskéken adszorbeált PEO rétegvastagság becsült értékei különböző tenzidkoncentrációk esetén.  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $pH^{in}=6.0$ ,  $c_{PEO}=2.0$  g/dm<sup>3</sup>. <sup>a</sup> Dinamikus fényszórás és <sup>b</sup> elektroforetikus mobilitás mérések alapján.



**42. ábra:** A PEI/NaDS nanorészecskék koagulációjának sebességi állandója a PEO koncentráció függvényében.  $c_{PEI}=0.025$  w%,  $c_{NaDS}=4.0$  mM,  $c_{NaCl}=0.1$  M.

A PEO-nak a PEI/NaDS önszerveződő rendszereire gyakorolt hatását a 43. ábrán foglaltam össze. Ha a tenzidmolekulák kötődése a PEO molekulákon elhanyagolható, akkor a semleges polimer jelenlétének legfontosabb következménye az, hogy adszorbeálódik a

hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék felszínén. Kis PEO adszorbeált mennyiségek esetén a polielektrolit/tenzid diszperzió kinetikai stabilitása csökken a részecskék között kialakuló hídkötések miatt (lásd 43.A ábra). A telítés közeli PEO adszorbeált mennyiség viszont a diszperzió sztérikus stabilizálásához vezet (lásd 43.B ábra). Ez utóbbi esetben a polielektrolit/tenzid diszperzió kinetikai stabilitása nagy ionerősség esetén is fennmarad. Ezzel összhangban a tenzidfelesleg tartományában transzparens PEI/NaDS elegyek készíthetők (elegendően nagy adszorbeált PEO mennyiség esetén), melyek kinetikai stabilitásukat több hónapon keresztül megőrzik tömény NaCl közegben is ( $c_{NaCl} > 0.1$  M). Ugyanakkor semleges polimer nélkül a PEI/NaDS elegyek igen széles összetétel tartományában csapadék képződik ugyanilyen kísérleti körülmények mellett. Ennek oka az, hogy a PEI/NaDS rendszer tenzidfeleslegben egy elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió, melynek kinetikai stabilitása jelentősen csökken nagy ionerősség esetén. Éppen ezért a semleges polimeradalék egy nagy előnye, hogy lehetőséget nyújt a polielektrolit/tenzid diszperziók kinetikai stabilitásának szabályozására nagy elektrolitkoncentrációk alkalmazása mellett is.



**43. ábra:** A PEI/NaDS nanorészecskék sematikus ábrázolása PEO jelenlétében. (A) Kis felületi borítottság – hídkötések. (B) Nagy felületi borítottság – sztérikus stabilizálás. A szürke gömbök a polielektrolit/tenzid nanorészecskék hidrofób magját jelölik, melyek jelentős mennyiségű kötött dodecil-szulfát ionot tartalmaznak.

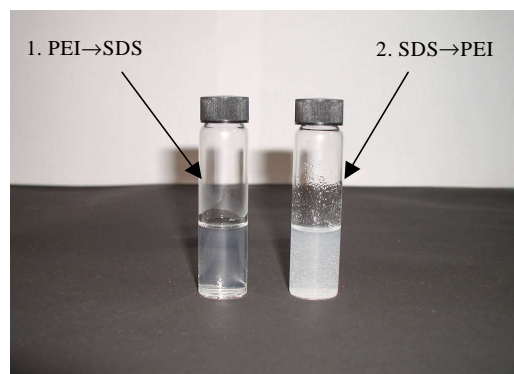
Itt jegyzem meg, hogy a PEO molekulák polymerizációfoka, illetve a PEI/NaDS/PEO elegyek készítésének a módja is befolyásolhatja a keletkező nanorészecskék és a felszínükön kialakuló adszorbeált réteg szerkezetét. További komplikációt okozhat a nagyobb tenzidkoncentrációknál, ha a dodecil-szulfát ionok a PEI-n kívül a semleges polimerhez is kötődnek. Mindezen tényezők szerepének megértése további vizsgálatokat igényel.

### ***VII.3 Az oldatkészítés hatása a poliamin/NaDS rendszerek tömbfázisbeli tulajdonságaira (5., 7., 9. és 15. közlemények)***

Ebben a fejezetben a polielektrolit és tenzidoldatok elegyítésének az elegyek végső állapotára gyakorolt hatását vizsgálom. Az első alfejezetben azt mutatom be, hogy hogyan befolyásolható a polielektrolit/tenzid elegyek kétfázisú összetétel tartományának nagysága az egyes komponensek elegyítési sorrendje szerint. Ezt követi az oldatkeverés hatékonyságának a polielektrolit/tenzid komplexek jellegére, illetve aggregációjára kifejtett hatásának szisztematikus vizsgálata.

#### ***VII.3.1 A polielektrolit és tenzid oldatok elegyítési sorrendjének jelentősége***

Az a tény, hogy az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid elegyek nagy tenzidkoncentrációnál kinetikailag stabil kolloid diszperziót képeznek, felveti a polielektrolit és tenzid oldatok adagolási sorrendjének kritikus szerepét a kinetikailag stabil összetétel tartomány kialakításában. Ezt mutatja a 44. ábra, amelyen a kétféleképpen elkészített PEI/NaDS elegyek fényképét láthatjuk ugyanolyan végső összetétel esetén (a nagy tenzidfelesleg tartományában).



**44. ábra:** Az oldatok elegyítési sorrendjének hatása a PEI/NaDS elegy tulajdonságaira (Az ábrán a NaDS jelölése SDS).  $c_{PEI}=0.050$  w% (végső koncentráció),  $pH^{in}=9.8$ , és  $c_{NaDS}=10$  mM (végső koncentráció).

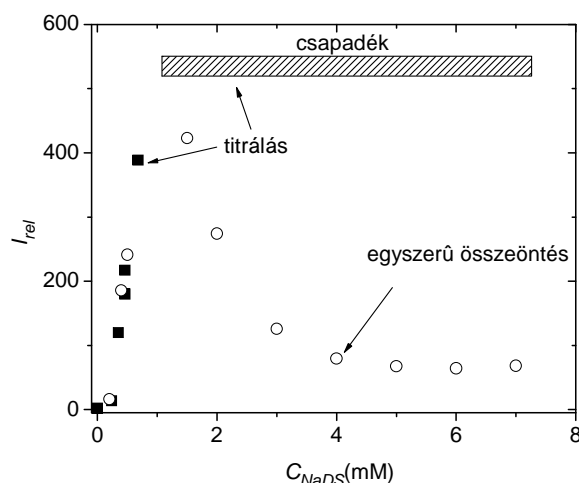
**1. kísérlet:** 5 ml 0.100 w% PEI oldatot öntöttem 5 ml 20 mM NaDS oldathoz folyamatos kevertetés mellett (mágneses keverő alkalmazásával).

**2. kísérlet:** 5 ml 20 mM NaDS oldatot öntöttem kis részletekben, lassan (5 ml/45 perc) 5 ml 0.100 w% PEI oldathoz folyamatos kevertetés mellett (mágneses keverő alkalmazásával).

Az első kísérlet során a PEI oldatot öntöttem ugyanolyan térfogatú NaDS oldathoz folyamatos és gyors keverés mellett. A második esetben NaDS oldatot adagoltam nagyon lassan (5 ml/45 perc) ugyanolyan térfogatú PEI oldathoz. Az ábra szerint az első kísérletben

készített PEI/NaDS elegy transzparens, míg a második esetben egy csapadékos rendszert kapunk. A kétféleképpen elkészített elegy hosszú ideig (évekig) megőrzi markánsan eltérő jellegét. A második kísérletben alkalmazott lassú NaDS adagolás tulajdonképpen egy titrálás, mely során a tenzid koncentrációját fokozatosan növeljük. Ez azért fontos, mert korábbi irodalmi munkákban az ellentétes töltésű polielektrolitokat és ionos tenzideket (valamint esetenként nem-ionos tenzidet is) tartalmazó elegyek tulajdonságait olyan turbidimetriás titrálásokkal jellemezték, melyekben a tenzidoldatot adagolták növekvő mennyiségben a polielektrolit oldatához.

Ezt mutatom be a 45. ábrán, ahol a benzolra vonatkoztatott relatív szórt fény intenzitás,  $I_{rel}=I/I_{benzol}$ , látható a NaDS koncentrációjának függvényében PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> elegyek esetén, melyek kétféle módon készültek. Az első oldatkészítési módszer egy tipikus turbidimetriás titrálás, melyben a NaDS végső koncentrációját úgy érjük el, hogy PEI/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> oldatot titrálunk PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> eleggyel. ( $c_{PEI}=0.010$  w%,  $c_{C12G2}=0.30$  mM mindkét oldat esetén). A második sorozat esetén viszont az elegyek egyenlő térfogatú PEI/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> és NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> oldatok egyidejű elegyítésével –az "egyszerű összeöntés" módszerével– készültek.



**45. ábra:** A benzolra vonatkoztatott relatív szórt fény intenzitás,  $I_{rel}=I/I_{benzol}$ , a NaDS koncentrációjának függvényében PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> elegyek esetén. A (■) szimbólum a titrálást imitáló kísérletsorozathoz tartozik, melyben a NaDS koncentrációját fokozatosan növelve (PEI/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> oldatot PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> eleggyel titrálva) érjük el az elegy végső összetételét. Az egyes titrálási lépéseket követően 15 perc várakozási idő után került sor a DLS mérésekre. Egy adott végső összetétel esetén az elegyek turbiditásának időfüggését is teszteltem. A (○) szimbólumok az egyszerű összeöntéssel készült PEI/NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> elegyeket jelölik, amelyek egyenlő térfogatú PEI/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> és NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> oldatok egyidőben történő keverésével készültek (lásd V.1.4. fejezet). pH<sup>in</sup>=6.0,  $c_{PEI}=0.010$  w% és  $c_{C12G2}=0.30$  mM. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $I_{rel}$  értékek meghatározásának hibájával).

Az ábra világosan mutatja a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítési sorrendjének drámai hatását. A titrálási kísérlet során  $I_{rel}$  értéke fokozatosan nő a NaDS koncentráció

függvényében, majd egy köztes NaDS koncentrációnál csapadék jelenik meg a küvettákban. A csapadék a NaDS koncentráció növelésével nem oldódik fel, így igen széles összetétel tartományban kétfázisú rendszert detektálhatunk. Ugyanakkor, ha az elegyek a PEI/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> és NaDS/C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> oldatok egyidejű elegyítésével készülnek, akkor kis turbiditású, transzparens rendszer képződik a nagy tenzidkoncentráció tartományában. (A transzparens összetétel tartományban mért  $I_{rel}$  értékek a kísérleti hibán belül nem változtak két hónapon belül.) Naderi és munkatársai hasonló megfigyeléseket tettek a komponensek elegyítési sorrendjére vonatkozólag lineáris kationos polielektrolitok és anionos tenzidek elegyei esetén [43, 127].

A 44.-45. ábrákon láttak a klasszikus kolloid stabilitás keretén belül értelmezhetők. Abban az esetben, amikor a tenzidoldatot adagoljuk lassan a polielektrolit oldatához, a polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregálódnak a köztes tenzidkoncentrációknál, ahol a részecskék csak kismértékben töltöttek. Ekkor a rendszer kétfázisú marad a további tenzid adagolás után is, hiszen a polielektrolit/tenzid nanorészecskék koagulációja irreverzibilis. Ugyanakkor, ha a komponenseket gyorsan elegyítjük, vagy a tenzidoldatot adjuk a polielektrolit oldatához folyamatos keverés mellett, akkor a tenzidionok primer polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén történő adszorpciója miatt egy elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió (transzparens rendszer) jön létre.

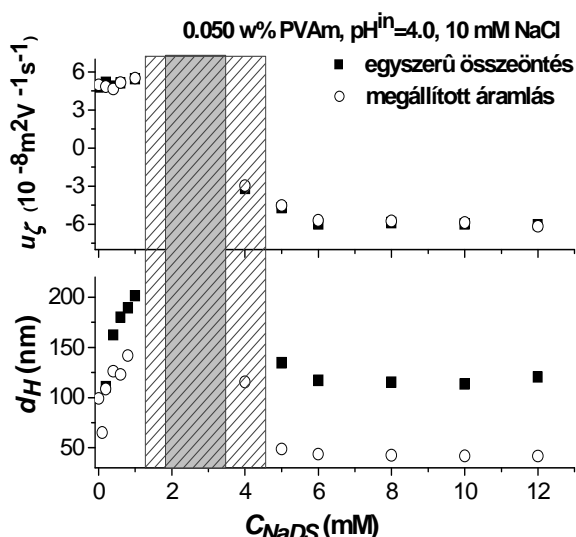
Megállapítható, hogy a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítésének sorrendje jelentősen befolyásolja az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid elegyek kinetikusan stabil összetétel tartományát. Ez különösen akkor igaz, ha lassan keverjük össze az oldatokat, vagy ha a tenzid végső koncentrációját több lépésben érjük el (titrálás).

### VII.3.2 A keverés hatékonyságának szerepe

Az előző alfejezetben az elegyítés sorrendjének szerepét tárgyaltam, az oldatok összekeverésének hatékonyságáról viszont nem tettem említést. Az irodalomban általában mágneses keverővel készítik el a polielektrolit/tenzid elegyeket. Ez azonban nem feltétlenül biztosít elegendően gyors és hatékony keverést az oldatok elegyítésének pillanatában, ráadásul a primer részecskék aggregációjának sebességét is jelentősen fokozza ez a keverési technika. Ezért nem véletlen, hogy a csapadékos összetétel tartomány nagyságának növekedését tapasztalták növekvő fordulatszámokon történő mágneses kevertetés alkalmazásával [127].

A polielektrolit/tenzid elegyek készítéséhez elsőként alkalmaztam az irodalomban az úgynevezett megállított áramlásos (stop flow) keverést. Ez a mágneses keverő alkalmazásához képest sokkal hatékonyabb és gyorsabb keverést biztosít. (A megállított

áramlásos keverés alkalmazása során az azonos térfogatú polielektrolit és tenzid oldatok körülbelül 10 ms alatt elegyednek.) Az így elkészített polielektrolit/tenzid elegyeket egy kevésbé hatékony keveréssel, az egyszerű összeöntés módszerével (lásd V.1.4. fejezet), előállított polielektrolit/tenzid rendszerekkel hasonlítottam össze. Ezekben az esetekben az elegyítés sorrendjének nincsen szerepe, hiszen mindkét esetben a polielektrolit és tenzid oldatot egyszerre elegyítjük (vagyis nem az egyik oldatot adjuk kevertetés mellett a másikhoz). A következő fejezetekben az említett kétféle keverési módszerrel elkészített PEI/NaDS és PVAm/NaDS elegyek néhány jellegzetes tulajdonságát mutatom be, különböző kísérleti körülmények mellett.

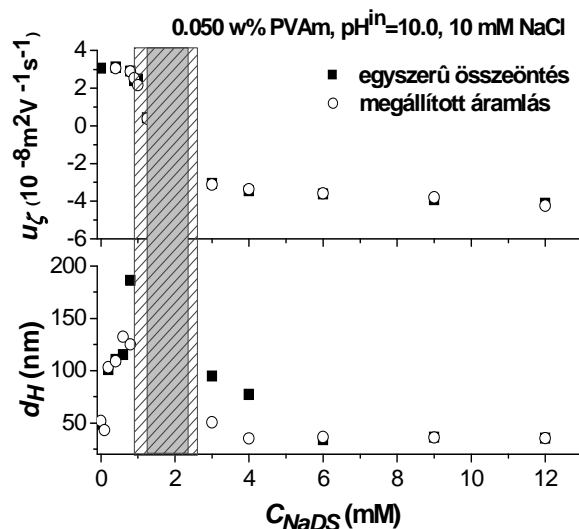


**46. ábra:** A PVAm/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén; (○) megállított áramlásos keverés, (■) egyszerű összeöntés. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli a megállított áramlásos keverés esetén, míg a sávosított téglalap az egyszerű összeöntés esetén jelöli ezt a tartományt.  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ ,  $c_{\text{PVAm}}=0.050$  w% és  $c_{\text{NaCl}}=10$  mM. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

### VII.3.2.1 Az elegyítés hatékonyságának hatása a polielektrolit/tenzid komplexek méretére és töltésére

A 46-47. ábrákon a kétféle keverési módszer során képződött PVAm/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében, a PVAm molekulák nagy és kis protonáltsági foka esetén (46. ábra:  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ , illetve 47. ábra:  $\text{pH}^{\text{in}}=10.0$ ), konstans polielektrolit és NaCl koncentráció mellett. A PVAm/NaDS komplexek mérete és töltése a 26. ábrán látottaknak megfelelően változik a tenzidkoncentráció függvényében. A komplexek kezdeti pozitív elektroforetikus mobilitása a NaDS koncentrációjának növelésével csökken, majd nagy tenzidfeleslegben negatív értékeket kapunk. A komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai

átmérője kis tenzidkoncentrációknál csökken, majd a NaDS koncentrációjának növelésével növekszik. A csapadékos összetétel tartománynál nagyobb tenzidkoncentrációknál  $d_H$  ismét csökken a NaDS koncentráció függvényében és transzparens rendszert kapunk.



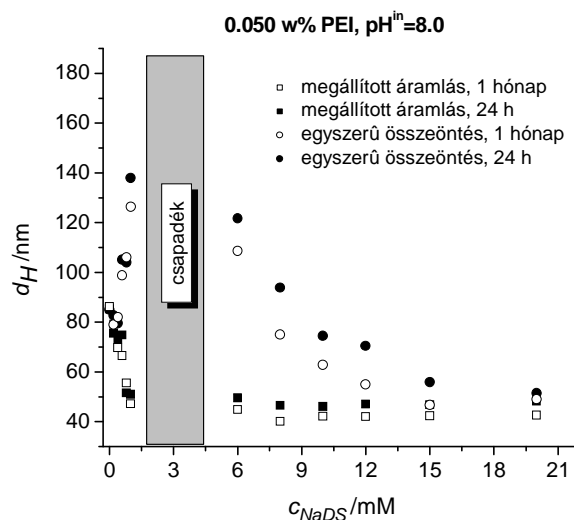
**47. ábra:** A PVAm/NaDS komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén; ( $\circ$ ) megállított áramlásos keverés, ( $\blacksquare$ ) egyszerű összeöntés. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli a megállított áramlásos keverés esetén, míg a sátrózott téglalap az egyszerű összeöntés esetén jelöli ezt a tartományt.  $\text{pH}^{\text{in}}=10.0$ ,  $c_{\text{PVAm}}=0.050$  w% és  $c_{\text{NaCl}}=10$  mM. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_z$  és  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

Az ábrák alapján megállapítható, hogy a PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása a vizsgált pH-kon nem függ számottevően az oldatkészítés módjától. Ugyanakkor a két különböző keveréssel előállított komplexek átlagos méretében és a csapadékos tartomány kiterjedésében különbségek tapasztalhatók. Az egyszerű összeöntés a teljes koncentráció tartományban nagyobb átlagos átmérőjű részecskéket eredményez a megállított áramlásos keveréshez képest. A különbség a csapadékos összetétel tartománynál nagyobb tenzidkoncentrációknál válik jelentőssé. Ebben a koncentráció tartományban ugyanis kis méretű polielektrolit/tenzid nanorészecskék keletkeznek a megállított áramlásos keverési módszer eredményeként. Egyszerű összeöntés alkalmazása esetén ugyanakkor jóval nagyobb átlagos méretű PVAm/NaDS komplexeket detektálhatunk. Emellett a kevésbé hatékony keverés esetén nagyobb NaDS koncentráció tartományban keletkezik kétfázisú rendszer.

A 46.-47. ábrák szerint a kétféle elegyítési módszer okozta különbség sokkal jelentősebb  $\text{pH}^{\text{in}}=4$ -en, mint  $\text{pH}^{\text{in}}=10$  esetén. Ez azt jelenti, hogy az oldatkészítés hatékonyságának szerepe megnő a PVAm molekulák töltésének növelésével. Hasonló eredményeket kaptam a PEI/NaDS rendszerek vizsgálatakor is.

A polielektrolit/tenzid elegyek tömbfázisbeli viselkedésében a polielektrolit koncentrációjának is fontos szerepe van. A polielektrolit koncentrációjának növelésével a keverés hatékonyságának szerepe megnövekszik. Így például a 0.100 w%-os vagy annál töményebb PEI oldat esetén az egyszerű összeöntéssel igen nagy NaDS koncentráció tartományban csapadékos rendszereket kapunk. Ugyanakkor a megállított áramlásos keveréssel készült elegyeknél a csapadékos összetétel tartomány jóval kisebb. Hasonló következtetést vonhatunk le a polielektrolit koncentráció hatására vonatkozólag széles  $\text{pH}^{\text{in}}$  tartományban a PVAm/NaDS rendszerek esetében is.

Az eddigiek alapján megállapítható, hogy a keverési módszertől függően különböző állapotokba kerültek a polielektrolit/tenzid elegyek. A gyakorlati alkalmazások szempontjából az is fontos lehet, hogy a polielektrolit/tenzid elegyek egy adott összetételnél mennyi ideig őrzik meg egyes jellemzőiket, például a képződött aggregátumok méreteloszlását. A 48. ábrán a kétféle keverési módszer alkalmazása során képződött PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében az elegykészítés után 1 nappal és 1 hónappal ( $\text{pH}^{\text{in}}=8.0$ ,  $c_{\text{PEI}}=0.050$  w% és  $c_{\text{NaCl}}=10$  mM).



**48. ábra:** A PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében. A  $d_H$  értékeket az oldatkészítés után 24 órával és egy hónappal határoztam meg dinamikus fényszórás mérések alapján.  $c_{\text{PEI}}=0.050$  w%,  $\text{pH}^{\text{in}}=8.0$ . (A szimbólumok mérete összemérhető a  $d_H$  értékek meghatározásának hibájával).

A polielektrolit/tenzid aggregátumok mérete hosszú ideig nem változik jelentősen a transzparens koncentráció tartományban, főként a megállított áramlásos keveréssel elkészített elegyek esetén. Ezzel összhangban a komplexek elektroforetikus mobilitás értékei sem változnak az időben (nincsenek a grafikonon szemléltetve). Hasonló eredményeket kaptam

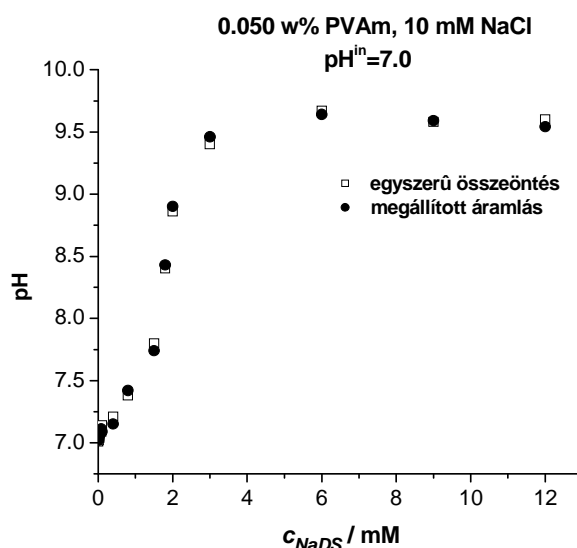


mind a PEI/NaDS, mind pedig a PVAm/NaDS elegyek esetében széles  $\text{pH}^{\text{in}}$  tartományban, kis ionerősség mellett ( $c_{\text{NaCl}} \leq 10 \text{ mM}$ ).

Megállapíthatjuk tehát, hogy a keverés módjának a komplexképződésre gyakorolt hatása fokozódik a polielektrolit molekulák töltésének és koncentrációjának növelésével. Ennek hatására a polielektrolit/tenzid elegyek jelentős kinetikai stabilitással rendelkező nem-egyensúlyi állapotokba kerülhetnek, melyek elsődlegesen a polielektrolit/tenzid komplexek átlagos méretében térnek el egymástól.

### VII.3.2.2 Az alkalmazott keverési módszer hatása a kötött tenzid mennyiségére

Az előzőekben láttuk, hogy az oldatkészítés módja jelentősen befolyásolja a keletkező polielektrolit/tenzid komplexek átlagos méretét, ugyanakkor azok elektroforetikus mobilitására nincsen hatása a kísérleti hibán belül. A mért elektroforetikus mobilitás értékeket első közelítésben a polielektrolit molekulák ellentétes töltésű csoportjaihoz kötött tenzidionok mennyisége szabja meg. Ezért fontos lehet annak megállapítása, hogy különböző keverési technika alkalmazásakor –ugyanazon összetétel esetén– különbözik-e a kötött tenzid mennyisége.



**49. ábra:** A kétféle keveréssel készített PVAm/NaDS elegyek pH-ja a NaDS koncentráció függvényében, állandó polielektrolit és NaCl koncentráció mellett. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek.  $c_{\text{PVAm}} = 0.050 \text{ w\%}$ ,  $\text{pH}^{\text{in}} = 7.0$  és  $c_{\text{NaCl}} = 10 \text{ mM}$ . (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával).

A VI.3.1 illetve VI.4.1 fejezetekben láttuk, hogy a poliamin oldatok pH-ja jelentősen nő NaDS jelenlétében a dodecil-szulfát ionok protonált amincsoportokhoz történő kötődése miatt. Ezért a poliaminokhoz kötött tenzid mennyisége közvetve pH méréssel is jellemezhető.

A pH növekedését a NaDS koncentráció függvényében kvantitatíve leírtam a PEI/NaDS rendszer esetén a (34) és (36)-(40) egyenletek segítségével. Az említett modell független a poliamin szerkezetétől, így elvben a PVAm-ra is alkalmazható, ha feltételezzük, hogy a tenzidkötődés mechanizmusa megegyezik a PEI és a PVAm esetében. A (34) és (36)-(40) egyenletek alapján a poliamin/tenzid elegyek pH-ja a poliamin molekulákhoz kötött tenzid mennyiségének monoton növekvő függvénye.

Az 49. ábrán a kétféleképpen elkészített PVAm/NaDS elegyek pH-ját láthatjuk a NaDS koncentráció függvényében,  $\text{pH}^{\text{in}}=7.0$  és állandó PVAm és NaCl koncentráció mellett. Az ábra alapján a különböző keveréssel előállított elegyek pH vs.  $c_{\text{NaDS}}$  görbéi a mérési hibán belül megegyeznek. (Ugyanez tapasztalható  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$  és  $\text{pH}^{\text{in}}=10.0$  esetében is). Ez azt jelenti, hogy a kötött tenzid mennyisége –a komplexek elektroforetikus mobilitásához hasonlóan– a kísérleti hibán belül nem függ az oldatkészítés módjától.

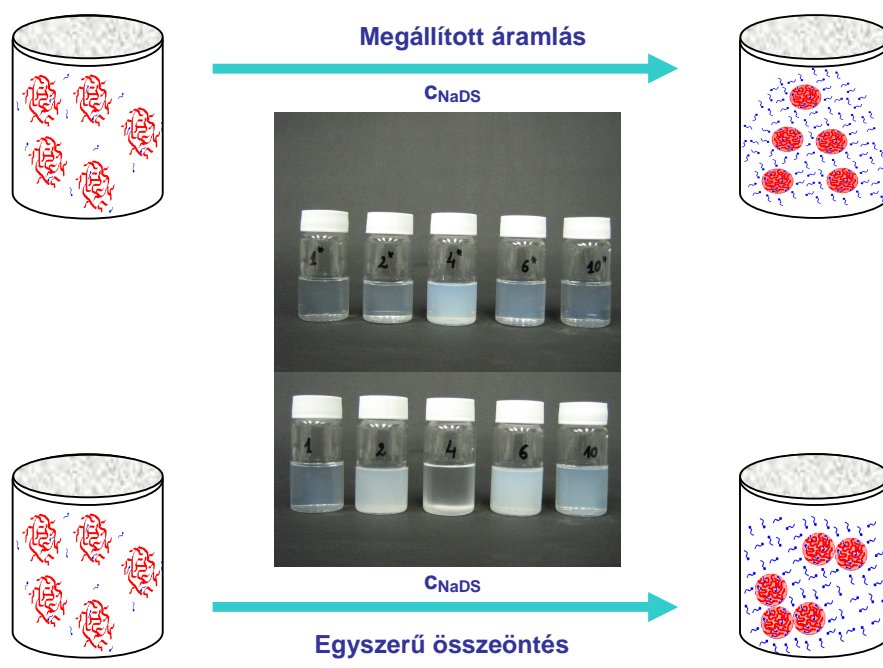
### *VII.3.2.3 A keverés szerepének értelmezése a kolloid diszperzió képződésének koncepciója alapján*

Az előző fejezetek alapján megállapítható, hogy a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítésének hatékonysága befolyásolja a képződött komplexek átlagos méretét, a kötött tenzid mennyiségét viszont nem. Ennek a megfigyelésnek egy lehetséges magyarázata az, ha az elegyek mindkét oldatkészítési mód esetében azonos primer polielektrolit/tenzid komplexekből állnak.

A polielektrolit/tenzid elegyek a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítése folyamán – a keverés módjából eredő lokális inhomogenitásoknak köszönhetően – különböző instabil állapotokon mennek keresztül. A végső állapotot jelentősen befolyásolja a polielektrolit/tenzid komplexek lokális aggregációjának sebessége, ez pedig nagymértékben függ a tenzidkötődés folyamatától, a makromolekula konformációs változásaitól stb. A kevésbé hatékony keverés –a polimer és tenzid komponensek elegyítésekor relatíve hosszú ideig fennálló nagy koncentráció gradiensnek köszönhetően– fokozhatja a komplexek lokális koagulációjának sebességét. Ennek következtében csökkenhet a polielektrolit/tenzid nanorészecskék diszperziójának kinetikailag stabil összetétel tartománya (azaz nő a csapadékos összetétel tartománya). Ugyanakkor, ha a primer polielektrolit/tenzid nanorészecskék nettó töltése elég nagy, akkor az egyszerű összeöntéses keverési módszer – a komplexek lokális aggregációja révén – az egyedi polielektrolit/tenzid részecskék nagyobb aggregátumait is tartalmazó kinetikailag stabil rendszert eredményez.

A komplexek lokális aggregációjának (a keverés hatékonyságának) szerepe annál nagyobb, minél nagyobb az elektrosztatikus kölcsönhatás mértéke (vagyis a polielektrolit töltése), illetve minél nagyobb a primer részecskék koncentrációja (vagyis a polielektrolit koncentráció).

A keverésnek a komplexképződésre, valamint a kétfázisú összetétel tartomány nagyságára gyakorolt hatását szemléltetem az 50. ábrán. Az ábrán a megállított áramlásos keveréssel és egyszerű összeöntéssel készített PEI/NaDS elegyek fényképeit láthatjuk azonos összetételnél, a képződött PEI/NaDS komplexek sematikus illusztrációjával együtt.



**50. ábra:** A kétféle keverési módszerrel előállított PEI/NaDS elegyek fényképe, illetve a képződött PEI/NaDS részecskék sematikus illusztrációja. Az ábrán a számok a NaDS koncentrációt jelölik mM-ban.  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ ,  $c_{\text{PEI}}=0.030 \text{ w\%}$ .

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy a tanulmányozott polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságait elsődlegesen a kinetikusan stabil kolloid diszperzióhoz tartozó összetétel tartomány befolyásolásán keresztül szabályozhatjuk. Ez elérhető például nem-ionos tenzid vagy polimer adalék segítségével. Ezek az anyagok adszorpciójuk révén megváltoztatják a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felületi tulajdonságait és ezáltal a részecskék aggregációjának sebességét. A kinetikailag stabil összetétel tartomány ugyanakkor függ a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítésének módjától, ami jelentősen befolyásolhatja a polielektrolit/tenzid komplexek lokális aggregációjának sebességét.

## VIII. Poliaminok és anionos tenzidek határfelületi asszociációja

Ebben a fejezetben a poliamin/NaDS elegyek határfelületi tulajdonságaival foglalkozom. Az első részben a levegő/oldat határfelületen mért felületi feszültség izotermák termodinamikai analízisének lehetőségeit tárgyalom. Rá fogok világítani arra is, hogy a kolloid diszperzió képződésének koncepciója új megvilágításba helyezheti a polielektrolit/tenzid elegyek szabadfelszíni adszorpciójával kapcsolatos korábbi megfigyeléseket. A fejezet második részében pedig a hiperelágazó PEI és a NaDS szilárd/vizes oldat határfelületeken történő asszociációját, illetve ennek az oldatbeli komplexképződéssel és az egyedi adszorpciók tulajdonságokkal való kapcsolatát tárgyalom.

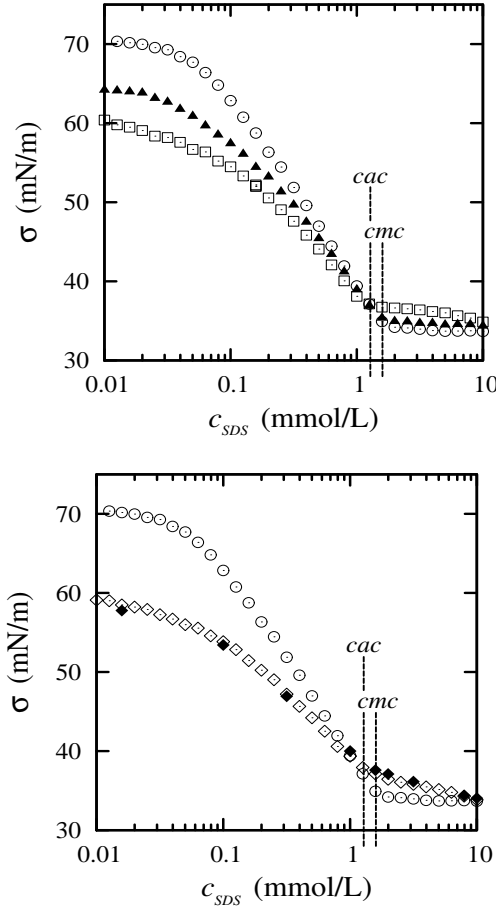
### VIII.1 Levegő/ vizes oldat határfelület (2., 5., 6. és 8. közlemények)

A probléma komplex volta miatt először a semleges makromolekulák és tenzidek oldatainak szabadfelszíni viselkedését tanulmányozom, és ezután térek át a polielektrolit/tenzid elegyekkel kapcsolatos kísérleti eredmények diszkussziójára.

#### VIII.1.1 Semleges makromolekula/ionos tenzid elegyek

A makromolekula/tenzid elegyek szabadfelszíni viselkedéséről fontos információt szolgáltatnak az állandó polimer koncentrációnál mért egyensúlyi felületi feszültség vs. tenzidkoncentráció görbék. Az 51. ábrán ilyen  $\sigma$  vs.  $c_{tenzid}$  függvényeket láthatunk különböző átlagos relatív molekula tömegű semleges polimereket és NaDS-t tartalmazó oldatok esetén (1 g/dm<sup>3</sup> polimer koncentráció mellett, 0.1 M NaBr közegben). A nagy relatív molekulatömegű polimerek (PEO 1000K, C30 és C100) jelenlétében mért felületi feszültség izotermák az irodalmi áttekintésben tárgyalt klasszikus viselkedést tükrözik és kooperatív tenzidkötődésre utalnak. Ennek megfelelően a  $\sigma$  vs.  $\log(c_{NaDS})$  görbéken egy töréspont jelenik meg a  $cmc$ -nél kisebb tenzid koncentrációknál. Ez a töréspont a polimer molekulák egyes szegmenseit is magában foglaló tenzid asszociátumok képződéséhez, vagyis a kritikus aggregációs koncentrációhoz köthető ( $T_I=cac$ ). A legkisebb méretű PEO 1K polimer esetében azonban nem figyelhető meg a  $cac$ -nak megfelelő töréspont a  $\sigma$  vs.  $\log(c_{NaDS})$  görbéken. Ez utóbbi megfigyelés egybevág a különböző nagyságú PEO

molekulákra vonatkozó kötési izoterma mérések eredményeivel, melyek szerint kb.  $M_{w,PEO} \leq 1000$  Da esetén a PEO és a NaDS között nincs kölcsönhatás [17].



**51. ábra:** A neutrális polimer/NaDS oldatok felületi feszültsége a NaDS (a képen SDS) koncentráció függvényében: NaDS oldat polimer nélkül (○) és (a) 1 g/dm<sup>3</sup> PEO 1 K (▲), PEO 1000 K (□); illetve (b) 1 g/dm<sup>3</sup> C100 (◇), valamint C30 (◆) polimer jelenlétében.  $c_{NaBr}=0.1$  M. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\sigma$  értékek meghatározásának hibájával).

#### VIII.1.1.1 A felületi feszültség izotermák termodinamikai analízise elhanyagolható mértékű makromolekula/tenzid kölcsönhatás esetén

Ahogy azt a III/1. fejezetben már tárgyaltuk, a felületi feszültség izotermák és az oldat komponensek relatív felületi többlet mennyiségei közötti kapcsolatot a Gibbs egyenlet teremti meg. Ennek formája kétkomponensű oldat esetében:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\sigma}{d \ln a} \right)_{T,p} \quad (45)$$

ahol  $\Gamma$  az adszorbeálódó komponens Gibbs-féle felületi többletkoncentrációja,  $a$  az adott komponens aktivitása (híg oldatban ez jól közelíthető a koncentrációval:  $a \approx c$ ),  $R$  az egyetemes gázállandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet és  $p$  a külső nyomás.

Jelentős polidiszperzitással rendelkező polimereket tartalmazó oldatok esetén a Gibbs egyenlet alkalmazása a komponensek nagy száma miatt praktikusán nem kivitelezhető [51]. A felületi termodinamika alapegyenletének alkalmazása még háromkomponensű oldat esetén sem triviális. Az 51. ábrán tanulmányozott elegyek esetén a következő összefüggéshez jutunk:

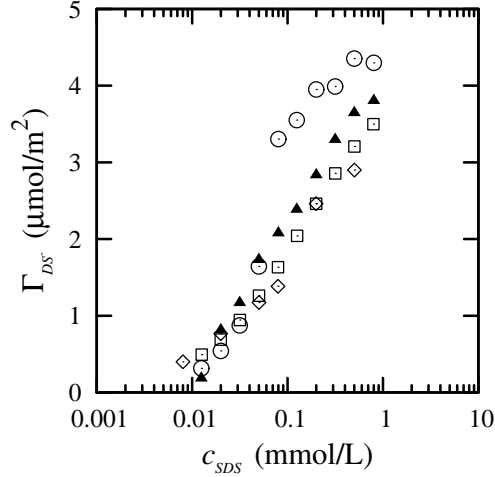
$$-d\sigma = RT \Gamma_p d \ln c_p + RT \Gamma_{DS^-} d \ln c_{NaDS} \quad (46)$$

ahol  $\Gamma_p$  és  $c_p$  a polimer relatív felületi többlet koncentrációja, illetve analitikai koncentrációja, míg  $\Gamma_{DS^-}$  a dodecil-szulfát ionok relatív felületi többletkoncentrációját és  $c_{NaDS}$  a tenzid analitikai koncentrációját jelöli. A (46) egyenlet származtatásánál monodiszperznek tételeztem fel a polimert. Ezen felül felhasználtam azt a tényt, hogy a szóban forgó elegyek 0.1 M NaBr-ban készültek, valamint azt, hogy valamennyi komponens aktivitási tényezője jó közelítéssel konstansnak tekinthető [51].

Az 51. ábrán tanulmányozott semleges polimer/NaDS elegyek esetén a  $cac$  alatti tenzidkoncentrációknál tenzidkötődés nem detektálható, vagyis elhanyagolható a kölcsönhatás a makromolekula és a tenzid között. Ugyanakkor a PEO 1K minta esetében ez a teljes összetétel tartományban igaz. A "kölcsönhatásmentes" összetétel tartományban (vagyis ahol a semleges polimerhez kötődött tenzid mennyisége elhanyagolható) a (46) egyenlet alapján a következő összefüggést kapjuk a dodecil-szulfát ionok felületi többlet koncentrációjára, állandó polimer koncentráció mellett:

$$\Gamma_{DS^-} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_{NaDS}} \right)_{T, p, c_p} \quad (47)$$

Az 52. ábrán a (47) egyenlet alapján származtatott tenzidadszorpció izotermákat láthatjuk (a  $cac$  alatti tenzidkoncentráció tartományban). Az ábra alapján egy adott tenzidkoncentrációhoz kisebb adszorbeált tenzid mennyiség tartozik polimer jelenlétében, mint polimer nélkül. Ez a makromolekulák és tenzidek kompetitív adszorpciójának a következménye.



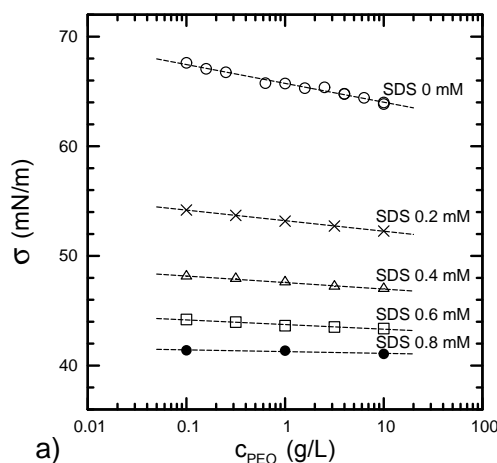
**52. ábra:** A dodecil-szulfát ionok relatív felületi többlet koncentrációja a NaDS (az ábrán SDS) koncentráció függvényében: NaDS oldat polimer nélkül (○), illetve 1 g/dm<sup>3</sup> PEO 1 K (▲), PEO 1000 K (□), C100 (◇) és C30 (◆) neutrális polimer jelenlétében.  $c_{NaBr}=0.1$  M. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\Gamma_{DS}$  értékek meghatározásának hibájával).

A polimer felületi többlet koncentrációjának megállapításához a tenzidkoncentrációt kell rögzíteni. Ekkor a (46) egyenlet alapján a következő összefüggést kapjuk a "kölsönhatásmentes" összetétel tartományban:

$$\Gamma_P = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_P} \right)_{T, P, c_{NaDS}} . \quad (48)$$

Az 53. ábrán az egyensúlyi felületi feszültséget láthatjuk a polimer koncentráció logaritmusának függvényében különböző, konstans tenzidkoncentrációk mellett (PEO 1K/NaDS elegyek). Megállapíthatjuk, hogy a görbék jellege eltér az 51. ábrán látottaktól. A  $\sigma$  vs.  $\log(c_{PEO})$  függvények ugyanis egy egyenessel közelíthetők, melynek meredeksége csökken a tenzidkoncentráció növelésével. Ez a (48) egyenlet alapján azt jelenti, hogy növekvő tenzidkoncentrációval jelentősen csökken a szabadfelszínen adszorbeálódott polimer mennyisége.

Meg kell jegyezni, hogy a (48) egyenlet csak szűk méreteloszlású és kisméretű polimerekre alkalmazható. A nagy relatív molekulatömegű polimerek esetében  $\sigma$  változása a polimer koncentráció több nagyságrenddel történő növelése esetén is a mérési hibával összemérhető (tenzid nélkül, vagy annak jelenlétében) [51]. Ezért az adszorbeált polimer mennyiségének meghatározására a (48) egyenlet nem alkalmazható a PEO 1000K, C30 és C100 polimereket tartalmazó elegyek esetében.



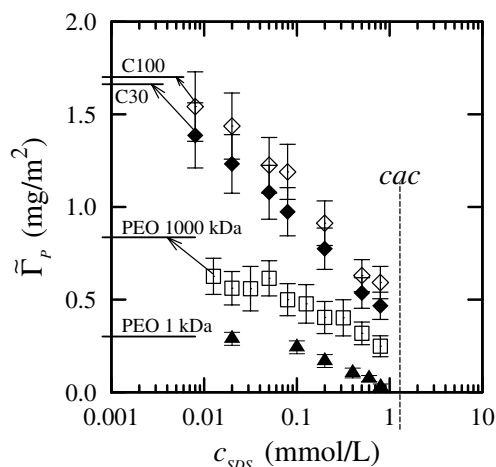
**53. ábra:** A PEO 1K/NaDS oldatok felületi feszültsége a polimer koncentráció függvényében konstans NaDS (az ábrán SDS) koncentrációk mellett.  $c_{NaDS} = 0$  mM (O), 0.20 mM (×), 0.40 mM (△), 0.60 mM (□) 0.80 mM (●).  $c_{NaBr} = 0.1$  M. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\sigma$  értékek meghatározásának hibájával).

A fentiek alapján tehát a nagy relatív molekulatömegű polimerek felületi többlet koncentrációjának meghatározásához kiegészítő mérésekre van szükség. Erre egy lehetőség a levegő/vizes oldat határfelületen történő ellipszometriás mérés, melynek segítségével a teljes szabadfelszínen adszorbeált mennyiség (polimer + tenzid) meghatározható. Ekkor a (47) egyenlet alapján származtatott  $\Gamma_{DS}$  értékek ismeretében (lásd 52. ábra) az adszorbeált polimer mennyisége is meghatározható bármilyen méretű makromolekula esetén.

Az 54. ábrán az adszorbeált polimer mennyisége látható a NaDS koncentráció függvényében az 51. ábrán tanulmányozott polimer/tenzid elegyekre. A PEO 1K polimer esetében a felületi többlet koncentrációt a (48) egyenlet segítségével határoztam meg. A PEO 1000K, C30 és C100 minták esetében viszont a (47) egyenlet alapján származtatott  $\Gamma_{DS}$  értékek, illetve az ellipszometriásan meghatározott teljes adszorbeált mennyiség alapján számítottam a polimerek adszorbeált mennyiségét egy adott összetétel esetén.

Az egyedi polimer adszorpciót tekintve a legnagyobb felületi szegmens sűrűséget a fésűs C30 és C100 mintákra kaptam, míg a legkisebb értéket a PEO 1K polimer esetén mértem. Ez a megfigyelés a fésűs polimerek nagy relatív molekulatömegének és különleges architektúrájának a következménye, melynek eredményeként az adszorbeálódott polimer metakrilát csoportjai a levegőhöz, míg a PEO oldalláncok az oldatfázishoz vannak közelebb.





**54. ábra:** A polimer felületi többlet koncentrációja a NaDS (az ábrán SDS) koncentráció függvényében: 1 g/dm<sup>3</sup> PEO 1 K (az ábrán PEO 1 kDa) (▲), PEO 1000 K (az ábrán PEO 1000 kDa) (□), C100 (◇) és C30 (◆).  $c_{NaBr}=0.1$  M.

Az 54. ábrán az is látható, hogy az adszorbeált polimer mennyisége csökken a tenzidkoncentráció növelésével. 1 mM NaDS koncentrációnál az adszorbeált polimer mennyisége gyakorlatilag elhanyagolható a PEO 1K minta esetében, míg  $\Gamma_p$  kb egyharmadára csökken a PEO 1000K, C30 és C100 polimerek esetében a tenzid nélküli értékekhez képest. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy a PEO 1K molekulák adszorpciójának hajtóereje nagyágrendekkel kisebb, mint a nagy polimerizációfokkal rendelkező PEO 1000K, C30 és C100 makromolekuláké [51]. Ez utóbbi polimerek NaDS által történő kiszorítása a levegő/vizes oldat határfelületről nem triviális. A PEO 1000K, C30 és C100 molekulák egyedi adszorpciójához tartozó standard szabadentalpia változás ( $>100$  kT [51]) ugyanis sokszorosa a tenzidmolekulák adszorpció hajtóerejének [47]. A PEO/NaDS elegyek szilárd/oldat határfelületi viselkedésére vonatkozó újabb vizsgálatok alapján valószínűsíthető, hogy tenzid jelenlétében az adszorbeált makromolekulák konformációja, és így effektív adszorpció hajtóereje is jelentősen megváltozhat [128-129]. A jelenség mélyebb megértése azonban további vizsgálatokat igényel.

#### VIII.1.1.2 A felületi feszültség izotermák termodinamikai analízise a cac feletti tenzidkoncentrációknál

Amint azt az előbbi fejezetben tárgyaltuk, a (47) és (48) egyenletek alkalmazása csak nem kölcsönható komponensek esetén helytálló. Ellenkező esetben hiába rögzítjük a

polimer koncentrációját, annak aktivitása a tenziddel való kölcsönhatás miatt nem marad konstans, ha a tenzid koncentrációja változik. Hasonlóképpen állandó tenzidkoncentráció és változó polimer koncentráció esetén sem beszélhetünk állandó tenzidaktivitásról. A (46) egyenlet analíziséhez ismernünk kellene az egyedi polimer és az egyedi tenzidmolekulák aktivitását az összetétel függvényében. Ugyanakkor, míg az egyensúlyi tenzidaktivitás mérhető polimer jelenlétében, addig a polimer molekulák aktivitásának kísérleti meghatározására polimer/tenzid elegyekben jelenleg nincs módszer. Ez azt jelenti, hogy a felületi feszültség izotermák termodinamikai analízise a *cac* feletti tenzidkoncentrációknál nem kivitelezhető. Ezen a téren áttörést az egyedi polimer aktivitás meghatározására kidolgozott új kísérleti módszer, vagy elméleti modell jelenthet.

### ***VIII.1.2 Ellentétes töltésű polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek***

#### ***VIII.1.2.1 A felületi feszültség izotermák termodinamikai analízisével kapcsolatos kérdőjelek***

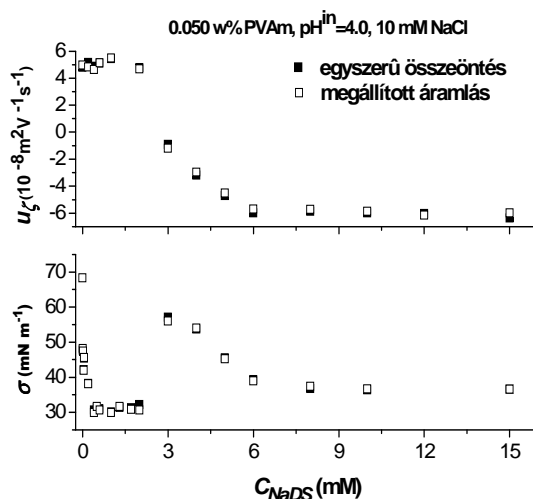
Az irodalomban találhatunk néhány munkát a polielektrolit/tenzid elegyek  $\sigma$  vs.  $c_{\text{tenzid}}$  függvényeinek termodinamikai analízisére vonatkozóan, rögzített polielektrolit koncentráció mellett [130-131]. Ezek a tanulmányok elhanyagolják a polielektrolit aktivitásának a tenziddel való kölcsönhatás miatt bekövetkező megváltozását, valamint semleges határfelületi réteget tételeznek fel, melyben a polielektrolit molekulák töltését kizárólag annak ellenionjai kompenzálják. Ezeket a feltevéseket azonban a polielektrolit/tenzid elegyek oldatbeli és felületi viselkedésére vonatkozó megfigyelések nem támasztják alá [4].

Hasonlóan a semleges makromolekula/ionos tenzid elegyek *cac* feletti tenzidkoncentráció tartományához, az ellentétes töltésű makromolekulákat és tenzidionokat tartalmazó rendszerek esetén is problematikus a Gibbs egyenlet alkalmazása. Egyfelől a különböző mérési eredmények arra utalnak, hogy a tenzidmolekulák kötődése már extrém kis tenzidkoncentrációknál megindulhat. Másfelől a *cac* létezése is kérdéses, hiszen a PEI/NaDS elegyekre vonatkozó kötési izotermák monomer tenzidkötődést jeleznek. Éppen ezért a polielektrolit/tenzid elegyekre "kölcsönhatásmentes" összetétel tartomány nem definiálható.

Mindez azt jelenti, hogy –szemben a neutrális polimerek és ionos tenzidek elegyeivel– a tenzid, illetve a polielektrolit molekulák adszorbeált mennyiségének meghatározása felületi feszültség mérések, továbbá ezeknek más mérési módszerrel való kombinációja alapján jelenleg nem lehetséges. A polielektrolit/tenzid elegyek esetén a  $\sigma$  vs.  $c_{\text{tenzid}}$  görbék kvalitatív interpretációjára van csak lehetőség.

#### VIII.1.2.2 A PVAm/NaDS elegyek szabadfelszíni tulajdonságainak kvalitatív értelmezése

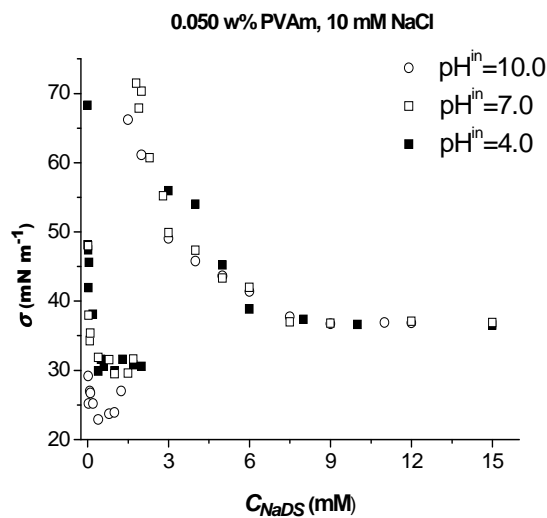
Az 55. ábrán a megállított áramlásos keveréssel és egyszerű összeöntéssel készített PVAm/NaDS elegyek elektroforetikus mobilitását és felületi feszültségét ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében. ( $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$ ,  $c_{\text{PVAm}}=0.050$  w%,  $c_{\text{NaCl}}=10$  mM).



**55. ábra:** Az elektroforetikus mobilitás és a felületi feszültség a tenzidkoncentráció függvényében megállított áramlásos keveréssel és egyszerű összeöntéssel készített PVAm/NaDS elegyek esetében.  $c_{\text{PVAm}}=0.050$  w%,  $\text{pH}^{\text{in}}=4.0$  és  $c_{\text{NaCl}}=10$  mM. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $u_{\zeta}$  és  $\sigma$  értékek meghatározásának hibájával).

Az ábra alapján az alkalmazott oldatkészítési technikák nem befolyásolják a  $\sigma$  vs.  $c_{\text{tenzid}}$  görbéket. Ugyanezt tapasztaltam széles  $\text{pH}^{\text{in}}$  és polielektrolit koncentráció tartományban. A PVAm/NaDS elegyek felületi feszültsége már nagyon kis tenzidkoncentrációnál jelentősen csökken a PVAm, vagy NaDS oldat (másik komponens nélkül mért) felületi feszültségéhez képest. Ez arra utal, hogy a keletkező pozitív töltésű polielektrolit/tenzid komplexek nagyon felületaktívak. A NaDS koncentráció további növelésével a felületi feszültség gyakorlatilag állandóvá válik. Az elektroneutrális

komplexek képződéséhez tartozó tenzidkoncentrációhoz közeledve a felületi feszültség nőni kezd, és a csapadékos rendszereknél  $\sigma$  ugrásszerű emelkedése figyelhető meg. Ekkor a polielektrolit/tenzid komplexek kicsapódnak az oldatfázisból, a csapadék fölött pedig polielektrolitban és tenzidben szegény oldatot kapunk. A  $\sigma$  értékek a víz felületi feszültségét közelítik, ami azt jelzi, hogy sem a polielektrolit, sem a tenzid nem adszorbeálódik jelentős mértékben a felületen. A tenzid koncentrációjának további növelésével a felületi feszültség ismét csökken. Ez a csökkenés a szabad micellák megjelenésének megfelelő tenzidkoncentrációig tart, majd efelett  $\sigma$  állandó értéket vesz fel. Ez utóbbi koncentráció tartományban a negatív töltésű PVAm/NaDS komplexek adszorpciója valószínűleg elhanyagolható és a felületi réteg csak tenzidmolekulákat tartalmaz.



**56. ábra:** A megállított áramlásos keveréssel készített PVAm/NaDS elegyek felületi feszültsége a tenzidkoncentráció függvényében pH<sup>in</sup> = 4.0 (■), 7.0 (□) és 10.0 (○) esetében.  $c_{PVAm} = 0.050$  w%,  $c_{NaCl} = 10$  mM. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\sigma$  értékek meghatározásának hibájával).

Az 56. ábrán a PVAm/NaDS elegyek felületi feszültségét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében pH<sup>in</sup>=4.0, 7.0 és 10.0 esetében ( $c_{PVAm} = 0.050$  w%,  $c_{NaCl} = 10$  mM). Látható, hogy a  $\sigma$  vs.  $c_{NaDS}$  görbék alakja hasonló a tanulmányozott három pH<sup>in</sup> értéken. Kis tenzidkoncentrációnál a felületi feszültség pH<sup>in</sup>=10.0 esetén a legkisebb, ahol a PVAm molekulák csak kismértékben töltöttek. Penfold és munkatársai hasonló eredményeket kaptak a hiperelágazó PEI/NaDS elegyekre is [132-133].

### *VIII.1.2.3 A polielektrolit/tenzid elegyek szabadfelszíni tulajdonságai új megvilágításban*

A kolloid diszperzió képződésének ténye megkérdőjelezi a polielektrolit/tenzid elegyekre vonatkozó korábbi felületi feszültség mérések eredményeit és azok értelmezését. Egyensúlyi felületi feszültséget levegő/vizes oldat határfelületen tudunk meghatározni. A polielektrolit/tenzid rendszerek esetében azonban bizonyos tenzidkoncentráció tartományban kolloid diszperzió/levegő határfelület jön létre.

A polielektrolit/tenzid nanorészecskék kinetikailag stabil diszperziójának képződése állhat a háttérben az irodalomban gyakran leírt multimolekulás felületi rétegek kialakulásának is. Penfold és munkatársai például megmutatták, hogy az elágazó PEI/NaDS elegyeknél egyre szélesebb összetétel tartományban detektálható multirétegű adszorpció a  $\text{pH}^{\text{in}}$  és a NaCl koncentráció növelésével. Hasonlóképp, Tonigold és munkatársai azt találták, hogy a PEI/NaDS nanorészecskék adszorpciója, valamint felületi aggregációja a nagy  $\text{pH}^{\text{in}}$  értékeknél a legjelentősebb (konstans NaCl koncentráció mellett) [134]. Mindezek az eredmények konzisztensek a PEI/NaDS kolloid diszperziók kismértékű kinetikai stabilitásával nagy  $\text{pH}^{\text{in}}$  és nagy ionerősség értékek mellett (lásd VI.6 alfejezet).

A polielektrolit/tenzid nanorészecskék adszorpciós kinetikájuktól, valamint diszperziójuk kinetikai stabilitásától függő módon befolyásolhatják a különböző felületi mérések eredményeit. Az irodalmi bevezetőben említettem, hogy a PDAC/NaDS elegyek esetében köztes tenzidkoncentrációknál (állandó polielektrolit koncentráció mellett) vízközeli felületi feszültség értékeket mértek Taylor és munkatársai [56]. Ez az eredmény a Gibbs egyenlet alapján a polimer és a tenzid kismértékű adszorpciójára utal. Ugyanakkor neutron reflektivitás mérések alapján a polielektrolit és a tenzid adszorbeált mennyisége igen nagy érték az említett koncentráció tartományban [56]. Ez a látszólagos ellentmondás feloldható, ha figyelembe vesszük, hogy a PDAC/NaDS elegyek egy jelentős összetétel tartományában elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik. A PDAC/NaDS nanorészecskék eltérő mennyiségben lehetnek jelen a határfelületen a két vizsgálati módszer esetén azok különböző időskálája, valamint a PDAC/NaDS elegyek eltérő elkészítési módja miatt.

A felületi feszültség méréseim egyik fontos célja volt annak feltárása, hogy az alkalmazott keverési módszereknek (megállított áramlásos keverés és egyszerű

összeöntés) milyen hatása van a felületi tulajdonságokra. Az eredmények alapján kijelenthetjük, hogy az oldatkészítés módja nem befolyásolja a PVAm/NaDS elegyek felületi feszültségének koncentrációfüggését. Hasonló eredményt kaptam a PEI/NaDS elegyek esetében is széles pH<sup>in</sup>, ionerősség, és polielektrolit koncentráció tartományban. Ez a megfigyelés arra utal, hogy a kevésbé hatékony keverési módszer esetén képződő nagy poliamin/tenzid aggregátumok adszorpciója elhanyagolható mértékű.

Összefoglalva megállapítható, hogy a makromolekula/tenzid elegyek felületi feszültség izotermáinak termodinamikai analízise akkor kivitelezhető, ha a kölcsönhatás elhanyagolható a polimer és a tenzid között a tömbfázisban. Ellentétes töltésű makromolekulákat és tenzideket tartalmazó elegyek esetében azonban "kölcsönhatásmentes" összetétel tartomány nem definiálható. A kolloid diszperzió képződésének koncepciója alapján sikerült értelmezni a polielektrolit/tenzid elegyek szabadfelszíni adszorpciójára vonatkozó korábbi, ellentmondásosnak tűnő, mérési eredményeket. Ismét hangsúlyozom, hogy a kolloid diszperzió egy kétfázisú rendszer nem-egyensúlyi állapotának tekinthető. Ezért a polielektrolit/tenzid elegyek egyensúlyi oldatfázisára vonatkozó felületi feszültség értékek meghatározása a kolloid részecskék (ultraszűrővel, ultracentrifugával vagy egyéb módon történő) szeparálása után valósítható meg.

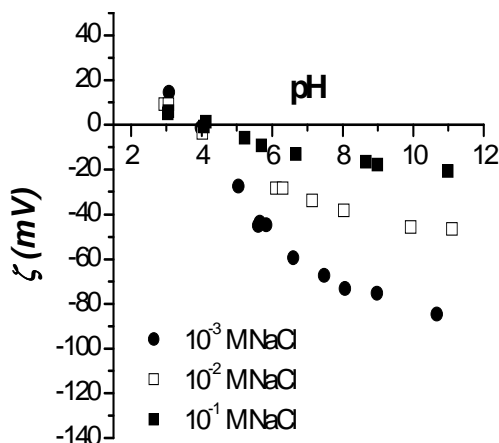
## ***VIII.2 Szilárd/vizes oldat határfelület (12.-14. és 16. közlemények)***

Ebben az alfejezetben elsősorban a PEI-t és anionos tenzidet tartalmazó határfelületi rétegek tulajdonságait tárgyalom. Először a PEI molekulák egyedi adszorpciós tulajdonságairól lesz szó. Ezt követi a PEI/NaDS elegyek határfelületi tulajdonságainak diszkussziója a tömbfázisbeli komplexképződés és az egyedi adszorpciós jellemzők tükrében. Végül pedig a dodecil-szulfát ionok előadszorbeált PEI rétegeken történő adszorpcióját és ennek következményeit mutatom be.

### ***VIII.2.1 A PEI molekulák egyedi adszorpciós tulajdonságai szilika/vizes oldat határfelületen***

A PEI szilika felszínen történő adszorpcióját a felszín és a polielektrolit molekulák pH függő töltése jelentősen befolyásolja. A VI.2 fejezetben tárgyaltaknak

megfelelően a PEI egy gyenge kationos polielektrolitnak tekinthető vizes közegben, melynek töltése csökken a pH növelésével állandó ionerősség mellett.

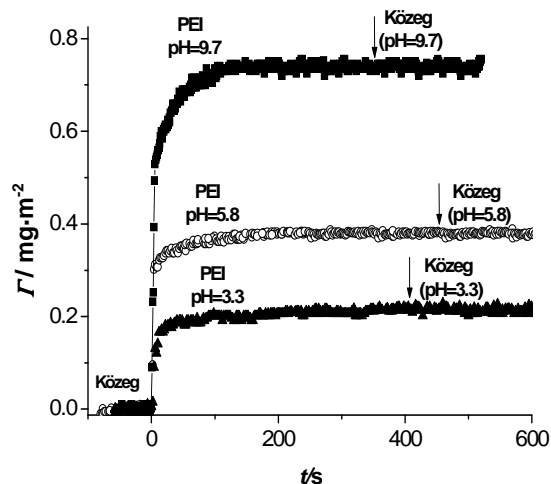


**57. ábra:** A szilika/vizes oldat határfelület elektrokinetikai potenciálja a pH függvényében különböző NaCl koncentrációk mellett:  $c_{NaCl}=0.001$  M (●),  $0.01$  M (□), és  $0.1$  M (■). Az elektrokinetikai potenciált áramlási potenciál mérések segítségével a (27) egyenlet alapján határoztam meg. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\zeta$  értékek meghatározásának hibájával).

A 57. ábrán a szilika/vizes oldat határfelület elektrokinetikai potenciálját ábrázoltam a pH függvényében három különböző NaCl koncentráció mellett. Látható, hogy a PEI molekulákkal szemben a szilika/vizes oldat határfelület negatív töltése növekszik az oldat pH-jának növelésével (a felület töltése előjelet vált pH $\approx$ 4 esetén).

#### VIII.2.1.1 A PEI adszorpciójának kinetikája és reverzibilitása

A szilika felszínen történő adszorpció kinetikáját az 58. ábrán szemléltetem. Az ábrán a reflektometriásan meghatározott adszorbeált mennyiséget láthatjuk az idő függvényében a PEI molekulák három különböző protonáltsági foka mellett ( $0.01$  M NaCl közegben). A polielektrolit adszorpció kinetikájára vonatkozó legújabb elméletek alapján [69-70] a PEI adszorpciójának mechanizmusa a következőképpen írható le. Az adszorpció kezdeti szakaszában a negatív töltésű szilika felszín és a pozitív töltésű PEI molekulák közötti vonzó elektrosztatikus kölcsönhatások dominálnak. Ekkor a PEI molekulák oldatból történő transzportja a sebességmeghatározó lépés, és az adszorpció kezdeti sebessége  $(d\Gamma/dt)_{t \rightarrow 0}$  jó közelítéssel megegyezik a (23) egyenletben megadott fluxussal.



**58. ábra:** A PEI adszorbeált mennyisége ( $\Gamma$ ) az idő függvényében különböző pH-kon, állandó elektrolit koncentráció mellett. Az adszorbeált mennyiséget reflektometriás mérések, illetve a (24) egyenlet alapján határoztam meg. Valamennyi esetben az alapvonalat 0.01 M NaCl közeggel vettem fel, melynek pH-ja megegyezett a cellába ezután áramoltatott PEI oldat pH-jával. Az "egyensúlyi" adszorbeált mennyiség (a plató érték) elérése után ismét közegét áramoltattam a cellába (a nyílaknak megfelelő időpontban) a PEI deszorpció tesztelése céljából. pH=3.3 ( $\blacktriangle$ ), 5.8 (O), és 9.7 ( $\blacksquare$ ).  $c_{PEI} = 50$  ppm, 0.01 M NaCl.

Nagyobb felületi borítottság esetén azonban a PEI molekulák kompenzálják a szilika felület negatív töltését, majd az adszorbeált mennyiség további növekedésével a határfelület pozitív töltésűvé válik. Ennek megfelelően jelentősen megnövekszik az adszorpció aktiválási energiája és az adszorpció sebessége csökken.  $d\Gamma/dt$  értéke rövid idő alatt közel zérussá válik (egy "maximális" plató adszorbeált mennyiség elérése után). A felület áttöltéséért felelős többlet adszorbeált PEI mennyiség  $\Gamma^{exc}$  is becsülhető a  $\Gamma$  vs.  $t$  görbék segítségével ( $\Gamma^{exc} = \Gamma - \Gamma^{fel}$ , ahol  $\Gamma^{fel}$  a felület töltését kompenzáló adszorbeált mennyiség). Az 58. ábra alapján az is látható, hogy az adszorpció folyamatának lelassulása –a kezdeti transzport-kontrollált mechanizmushoz képest– jóval élesebb a PEI molekulák nagyobb töltése (kis pH értékek) esetén. Ez a PEI szegmensek között a határfelületi rétegben fellépő nagyobb mértékű elektrosztatikus taszító kölcsönhatással magyarázható az említett kísérleti körülmények között.

A PEI molekulák deszorpciójának tesztelése céljából az adszorpciós plató érték elérése után 0.01 M NaCl-t tartalmazó oldatot vezettem a cellába, melynek pH-ja megegyezett az előzőleg áramoltatott PEI oldatával. A 58. ábra alapján a közegnek az



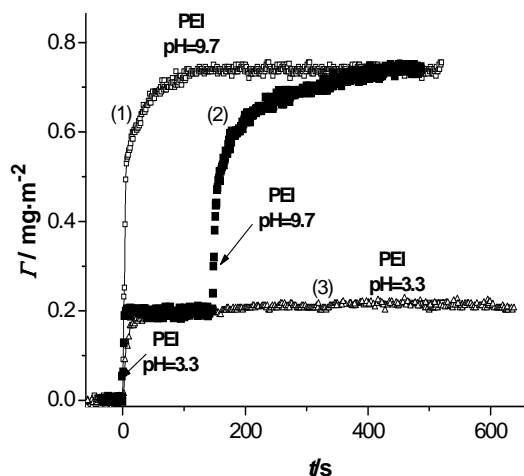
adszorbeált PEI réteghez történő áramoltatása nem eredményez deszorpciót. További reflektometriás és ellipszometriás kísérletekben vizsgáltam a közeggel való mosás által kiváltott, esetleges PEI deszorpciót széles pH és ionerősség tartományban. A deszorpció mértéke (2 órás időintervallumban) a kísérleti hibán belül elhanyagolhatónak bizonyult. Ez a megfigyelés a szilika felülethez kötődő PEI szegmensek nagy számával, illetve a deszorpció nagy aktiválási energiájával értelmezhető.

Érdemes még megjegyezni, hogy a következő fejezetben tárgyalt "egyensúlyi" PEI adszorbeált mennyiségeket a  $\Gamma$  vs.  $t$  görbék extrapolációjából származtattam a plató értékek segítségével  $\Gamma = \Gamma(t \rightarrow \infty)$ . Nagyobb felületi borítottságoknál a PEI molekulák további adszorpciójának extrém nagy az aktiválási energiája a felület áttöltése miatt. Ez az adszorpciós egyensúly eléréséhez szükséges időt a kísérletileg nem megvalósítható tartományba tolhatja ki (hónapok, évek) [69-70]. Éppen ezért a származtatott adszorbeált mennyiségek egyensúlyi jellegét óvatosan kell kezelni.

A tenzidmolekulákkal történő határfelületi kölcsönhatások megértése és a különböző gyakorlati alkalmazások szempontjából is fontos a PEI adszorpció és deszorpció reverzibilitásának vizsgálata. Az 59. és 60. ábrákon a PEI adszorbeált mennyiségét láthatjuk az idő függvényében olyan esetekben, amikor a PEI oldat/szilika határfelület végső pH-ját, rögzített polimer és elektrolit koncentráció mellett ( $c_{PEI}=50$  ppm, 0.01 M NaCl), több lépésben érjük el.

A 59. ábrán látható  $\Gamma(t)$  függvény esetén a közeg után először egy alacsony pH-jú (pH=3.3), ezt követően pedig egy magas pH-jú (pH=9.7) PEI oldatot áramoltattam a reflektometriás cellába. (A közeg pH-jának hatása a reflektometriás alapvonalra elhanyagolható.) Összehasonlítás céljából az ábrán feltüntettem azokat a méréseket is, melyeknél nem volt pH változás az adszorpció során (pH=9.7 és pH=3.3 esetében). Az 59. ábra szerint a pH=9.7 esetén mért "egyensúlyi" PEI adszorbeált mennyiség (ami jó közelítéssel a  $\Gamma(t)$  görbék plató értékeinek felel meg) független volt a végső pH elérésének módjától. Ugyanakkor nagy felületi borítottságoknál az adszorpció sebessége kisebb abban az esetben, ha nem egy, hanem két lépésben értük el a végső pH értékét. Hasonló eredményt kaptam akkor is, amikor az 5.8-as végső pH értékhez tartozó PEI adszorbeált réteget két lépésben értem el (először egy pH=3.3-as, majd egy pH=5.8-as PEI oldatot áramoltattam a cellába, 0.01 M NaCl és  $c_{PEI}=50$  ppm mellett). A növekvő pH

változásnak az a következménye, hogy a felszín a magasabb pH-n meginduló PEI adszorpció kezdetekor már tartalmaz az alacsonyabb kezdeti pH-n adszorbelálódott polielektrolit molekulákat. Mivel alacsonyabb pH-n kompaktabb PEI rétegek képződnek, ezért az ezek magasabb pH-n történő relaxációjához szükséges idő is befolyásolja az adszorpciós kinetikát.



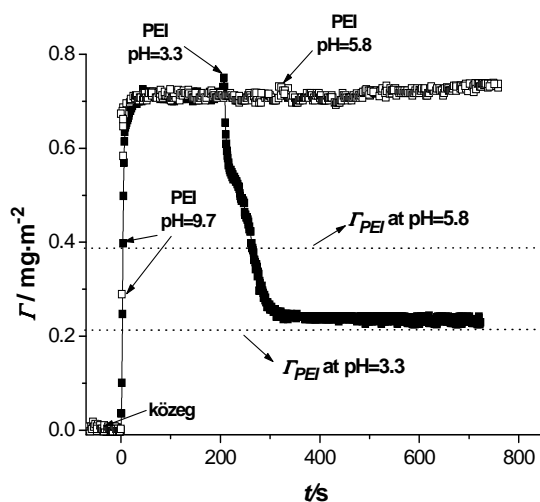
**59. ábra:** A PEI adszorbeált mennyisége az idő függvényében különböző mérési protokollok mellett. Az adszorbeált mennyiséget reflektometriás mérések, illetve a (24) egyenlet alapján határoztam meg. Valamennyi esetben az alapvonalat 0.01 M NaCl közeggel vettem fel, melynek pH-ja megegyezett a cellába ezután áramoltatott PEI oldat pH-jával. (2) görbe (■): A közeg után egy alacsony pH-jú (pH=3.3) PEI oldatot áramoltattam a reflektometriás cellába. Az adszorpciós plató érték elérése után pedig egy nagy pH-jú PEI oldatot áramoltattam a cellába (pH=9.7). Az (1) (□) és (3) (△) görbék a pH=9.7, illetve pH=3.3-nál történt reflektometriás méréseket jelölik, melyek során nem volt pH változás a kísérletek során.  $c_{PEI}=50$  ppm,  $c_{NaCl}=0.01$  M.

A 60. ábrán a PEI molekulák deszorpcióját teszteltem különböző mérési protokollok mellett, konstans NaCl és PEI koncentráció esetében ( $c_{PEI}=50$  ppm, 0.01M NaCl). Az első kísérlet során a közeg után először egy pH=9.7-es, majd ezt követően egy pH=5.8-as PEI oldatot áramoltattam a reflektometriás cellába. A második mérési sorozatban a közeg után először egy pH=9.7-es, majd ezt követően, a plató adszorbeált mennyiség elérése után, egy pH=3.3-as PEI oldatot áramoltattam a cellába. Az ábrán feltüntettem a PEI "egyensúlyi" adszorbeált mennyiségét pH=3.3 és 5.8 esetén, melyeket a pH változtatás nélküli reflektometriás mérésekből határoztam meg.

Ha a PEI oldat pH-ja 9.7-ről 5.8-ra csökken, nem tapasztalható deszorpció. Ugyanakkor, ha a szilika felszín felé áramló PEI oldat pH-ja 9.7-ről 3.3-ra csökken,

akkor egy igen gyors deszorpciós folyamat indul el és  $\Gamma$  rövid idő alatt a pH=3.3-nak megfelelő "egyensúlyi" adszorbeált mennyiség értékére csökken. Hasonlóan gyors deszorpciót észlelhetünk, ha egy pH=5.8 érték mellett adszorbeálódott PEI réteget pH=3.3-as PEI oldattal hozunk érintkezésbe (rögzített PEI és NaCl koncentráció mellett).

A 9.7→5.8 pH változás esetén, az adszorbeált PEI molekulák töltése kb. 30 %-al növekszik meg, míg a szilika felszín negatív töltése jelentős mértékben csökken. Ezek a változások jelentősen megnövelik az adszorbeált PEI molekulák közötti taszítást, illetve csökkentik a felület/PEI szegmens kontaktusok számát is. Ennek ellenére a PEI molekulák deszorpciója az alkalmazott pH változás során még mindig jelentősen gátolt. Ez utóbbi megfigyelésre egy lehetséges magyarázat lehet a PEI molekulák és a szilika felszín között fellépő vonzó nem-elektrosztatikus kölcsönhatások jelenléte.



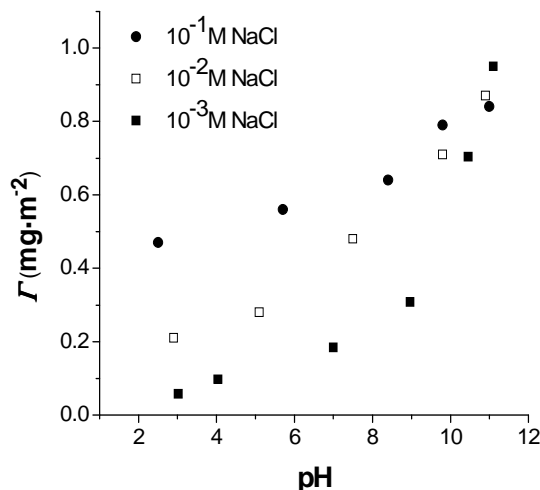
**60. ábra:** A PEI adszorbeált mennyisége az idő függvényében különböző mérési protokollok mellett. Az adszorbeált mennyiséget reflektometriás mérések, illetve a (24) egyenlet alapján határoztam meg. Valamennyi esetben az alapvonalat 0.01 M NaCl közeggel vettem fel, melynek pH-ja megegyezett a cellába ezután áramoltatott PEI oldat pH-jával. (□): A közeg után először egy pH=9.7-es, majd ezt követően (a plató érték elérése után) egy pH=5.8-as PEI oldatot áramoltattam a szilika felszínhez. (■): A közeg után először egy pH=9.7-es, majd ezt követően egy pH=3.3-as PEI oldatot áramoltattam a szilika felszínhez. Az ábrán szaggatott vonallal jelöltem a PEI "egyensúlyi" adszorbeált mennyiségét pH=3.3 és 5.8 esetén.  $c_{PEI}=50$  ppm,  $c_{NaCl}=0.01$  M.

A 9.7→3.3 (vagy 5.8→3.3) pH változás során a szilika felszín negatív töltése gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik, az adszorbeált PEI molekulák töltése viszont jelentős mértékben megnő. Ez a felület/PEI szegmens kontaktusok számának, illetve a deszorpció aktiválási energiájának lényeges csökkenéséhez vezet. Ennek következtében a PEI molekulák deszorpciója kísérletileg is detektálható, gyors folyamattá válik.

Érdemes megjegyezni, hogy az előbbieken bemutatott eredmények eltérnek az eddig vizsgált lineáris polielektrolitok különböző szilárd/oldat határfelületeken tapasztalható adszorpció, illetve deszorpció mechanizmusától [135-136]. A leglényegesebb különbség abban mutatkozik meg, hogy az említett munkákban az adszorbeált polielektrolit molekulák töltésének kismértékű növelése is jelentős deszorpciót eredményez (kis ionerősség mellett). Ez a szóban forgó polielektrolitok és határfelületek közötti elhanyagolható mértékű nem-elektrosztatikus kölcsönhatásokra utal.

#### VIII.2.1.2 Egyensúlyi adszorpció tulajdonságok

A 61. ábrán a kvázi-egyensúlyi PEI adszorbeált mennyiséget ábrázoltam a pH függvényében három különböző NaCl koncentráció mellett. Látható, hogy az adszorbeált mennyiség növekszik a pH növelésével (állandó ionerősség mellett). Konstans pH mellett az adszorbeált mennyiség növekszik az elektrolit koncentráció növelésével, ha a PEI molekulák elegendő töltéssel rendelkeznek. pH≈11-nél a PEI adszorpciója függetlenné válik az ionerősségtől.

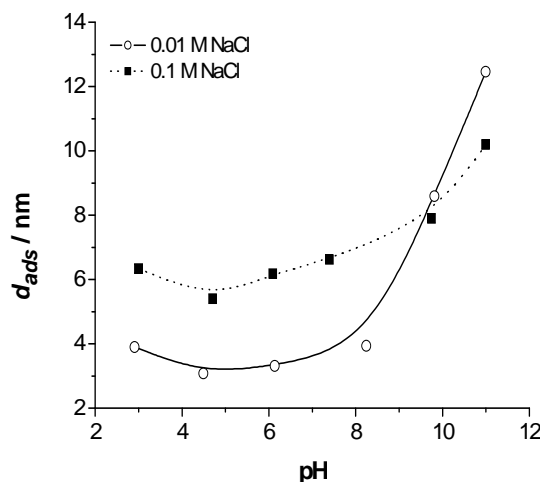


**61. ábra:** A PEI "egyensúlyi" adszorbeált mennyisége a pH függvényében különböző NaCl koncentrációk mellett. Az adszorbeált mennyiséget reflektometriás mérések, illetve a (24) egyenlet alapján határoztam meg. (●): 0.001 M, (□): 0.01 M és (■): 0.1 M NaCl.  $c_{PEI}=50$  ppm. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\Gamma$  értékek meghatározásának hibájával).

Ezek az eredmények eltérnek a poliaminok egyéb határfelületekre vonatkozó adszorpció viselkedésétől. A lineáris PVAm molekulák cellulóz jellegű –negatív

töltéssel rendelkező– modell felszínén történő adszorpciója esetén  $\text{pH} \approx 7$  alatt nem detektálható a poliamin molekulák adszorpciója [137]. Ugyanakkor a PEI molekulák –ugyanazon ionerősség esetén– még  $\text{pH}=3$  esetén is adszorbeálódnak a szilika felszínén. A lúgos pH tartományban rögzített pH érték esetében a PVAm molekulák adszorbeált mennyisége csökken az ionerősség növelésével. Elegendően nagy sókoncentráció alkalmazásával (0.1 M NaCl) teljesen meggátolható a PVAm molekulák adszorpciója a vizsgált felületen [137].

Ezek a megfigyelések a két rendszerre vonatkozó poliamin szegmens/felület affinitások különbségére vezethetők vissza. A PEI molekulák adszorpciójának a 61. ábrán látható függése az elektrolit koncentrációtól arra utal, hogy jelentős nem-elektrosztatikus affinitás van a PEI szegmensek és a szilika felület között [138]. Ugyanakkor a PVAm cellulóz felszínén történő adszorpciójának megszűnése nagy mennyiségű elektrolit jelenlétében azt jelzi, hogy ez esetben a felszín és a polielektrolit molekulák között jó közelítéssel csak elektrosztatikus kölcsönhatások lépnek fel [137-138].



**62. ábra:** A szilikán adszorbeált PEI réteg vastagsága ( $d_{ads}$ ) a pH függvényében 0.01 M (○) és 0.1 M (■) NaCl közeg esetén. A  $d_{ads}$  értékeket ellipszometriás mérések, illetve a (25) egyenlet alapján határoztam meg. Az ellipszometriás  $\Psi$  és  $\Delta$  szögek időbeli változását 60 percig mértem egy adott összetétel esetén. Ezalatt az időtartam alatt  $\Psi$  és  $\Delta$  időbeli változása a mérési hibával összemérhetővé vált. Az ábrán látható folytonos és szaggatott vonalak a kísérleti pontokat kötik össze és nem illesztett görbék.  $c_{PEI}=50$  ppm. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $d_{ads}$  értékek meghatározásának hibájával).

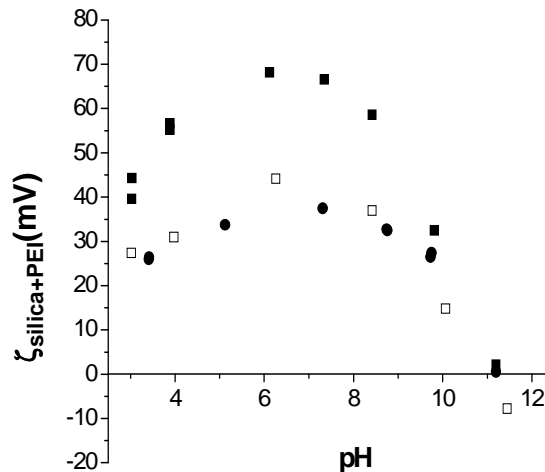
A 62. ábrán a szilikán adszorbeált PEI molekulák ellipszometriás mérésekből meghatározott rétegvastagságát ( $d_{ads}$ ) ábrázoltam a pH függvényében 0.01 M és 0.1 M

NaCl koncentrációk és  $c_{PEI}=50$  ppm mellett. Látható, hogy  $d_{ads}$  egy elnyújtott minimum görbe szerint változik a pH függvényében. Ez az eredmény a PEI molekulák és szilika felszín töltésének pH függésével értelmezhető.

Az erősen lúgos pH tartományban ( $pH>10$ ) a szilika jelentős negatív felületi töltéssel rendelkezik, míg a PEI molekulák protonáltsági foka alacsony. Ez kiterjedtebb, vastagabb polimer adszorpciós réteghez vezet. A pH csökkenésével a szilika felszín töltése csökken, ami elvben a szegmens/felület kontaktusok számát csökkenti állandó polielektrolit töltés mellett. Ugyanakkor a PEI molekulák töltése növekszik a pH csökkenésével, ami a szegmens/felület kontaktusok számát növeli rögzített felületi töltéssűrűség mellett. Vagyis a felület és a PEI molekulák töltésének változása a pH-val egymással ellentétes hatást fejt ki az adszorbeált makromolekulák átlagos konformációjára, illetve kiterjedtségére vonatkozóan. A  $8<pH<11$  tartományban a PEI molekulák töltésének növekedése a meghatározó, ami az adszorbeált makromolekulák nagyobb mértékű szétterülését, illetve  $d_{ads}$  csökkenését eredményezi. A  $4<pH<8$  tartományban a felület és a PEI molekulák töltésváltozásának hatása kompenzálja egymást, ami egy közel konstans vastagságú, kompakt réteg kialakulásához vezet. Az alacsony pH tartományban ( $pH<4$ ) viszont a szilika negatív töltése gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik, ami a  $d_{ads}$  értékek ismételt növekedéséhez vezet. A lineáris polielektrolitok adszorpciójához hasonlóan az ionerősség növelése kiterjedtebb PEI adszorpciós réteget eredményez.

Pfau és munkatársainak AFM mérései arra utalnak, hogy a hiperelágazó PEI molekulák csillám felszínen "blob"-szerű határfelületi szerkezetet képeznek [139]. Ez azt jelenti, hogy az adszorbeált PEI molekulák közelítőleg megtartják az oldatbeli átmérőjüket, viszont a felületre merőleges irányban összehúzódnak. Ez az interpretáció jól egyezik a megfigyeléseinkkel, és azt sugallja, hogy kompakt adszorbeált réteg keletkezik (különösen alacsony ionerősség és jelentős töltéssel rendelkező PEI molekulák és szilika felszín esetén). Ezt támasztja alá az is, hogy az oldatban lévő PEI molekulák átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője ( $60 \pm 2$  nm 0.1 M NaCl-ban, pH-tól függetlenül dinamikus fényszórás mérések alapján) jóval nagyobb, mint a 67. ábrán látható ellipszometriás rétegvastagság értékek.

A PEI molekulák adszorpciójának fontos következménye a szilika/oldat határfelületen kialakult diffúz elektromos kettősréteg szerkezetének a megváltozása. Ezt szemléltetem a 63. ábrán, ahol a szilika/PEI oldat határfelülethez tartozó elektrokinetikai potenciált láthatjuk a pH függvényében, három különböző NaCl koncentrációnál ( $c_{PEI}=50$  ppm).



**63. ábra:** Az adszorbeált PEI molekulákat tartalmazó szilika/vizes oldat határfelület elektrokinetikai potenciálja a pH függvényében, különböző NaCl koncentrációk mellett:  $c_{NaCl}=0.001$  M (●),  $0.01$  M (□) és  $0.1$  M (■). Az elektrokinetikai potenciált áramlási potenciál mérések segítségével a (27) egyenlet alapján határoztam meg.  $c_{PEI}=50$  ppm. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $\zeta_{silica+PEI}$  értékek meghatározásának hibájával).

Az ábra szerint a PEI molekulák áttöltik a szilika felszín negatív töltését és nagy pozitív elektrokinetikai potenciál értékeket detektálhatunk alacsony ionerősség esetén. Az áttöltés mértéke nagyobb, mint a lineáris polielektrolitok szilikán történő adszorpciója esetén [140]. Ez valószínűleg a PEI molekulák és a szilika felület között fellépő nem-elektrosztatikus kölcsönhatások következménye. A felület jelentős mértékű áttöltése lehet az oka annak, hogy a hiperelágazó PEI-t gyakran használják az alternáló polielektrolit multiréteg technológiában [141-142].

Egy érdekes jellegzetessége a 63. ábrának, hogy  $\zeta_{silica+PEI}$  maximumot ad a pH függvényében, konstans NaCl koncentráció mellett. Ez az eredmény az alábbi megfontolások alapján értelmezhető. A felület áttöltését okozó többlet adszorbeált PEI mennyiség ( $I^{exc}$ ) ismeretében, valamint sík PEI adszorbeált réteget feltételezve a felületi töltéssűrűség ( $\sigma_D$ ) a Stern síkban az alábbi egyenlet alapján becsülhető:

$$\sigma_D \approx \frac{\Theta \Gamma^{exc}}{M} F \quad (49)$$

ahol  $\Theta$  a PEI átlagos protonáltsági foka,  $M$  az etilénimin monomer moláris tömege,  $F$  pedig a Faraday konstans. A 61. ábra alapján valószínűsíthető, hogy  $\Gamma^{exc}$  monoton növekvő függvénye a pH-nak. Ezzel szemben  $\Theta$  monoton csökken a pH növelésével. Mivel kis töltéssűrűség esetén:  $\Gamma^{exc} \cdot \Theta \sim \sigma_D \sim \zeta_{silica+PEI}$ , az előbbi megfontolások és feltevések alapján egy maximumot adó  $\zeta_{silica+PEI}$  vs. pH függvényt jósolhatunk (állandó ionerősség mellett).

Az elektrokinetika potenciál értéke egy adott pH-n csökken a NaCl koncentráció növelésével. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a nagyobb ionerősségek alkalmazása esetén a PEI adszorpciós réteg kiterjedtebbé válik. Ezért –a kis ionerősségek esetén kialakult kompaktabb adszorbeált PEI réteggel szemben– az adszorbeált PEI molekulák (a szilika felszín töltéséhez viszonyított) többlet töltése jelentős mértékben kompenzálódik az adszorbeált rétegen belül.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy a PEI adszorpciójának kinetikáját kis felületi borítottságoknál az oldatból történő transzportfolyamat sebessége határozza meg. Az adszorbeált mennyiség növekedésével az érkező PEI molekulák és az adszorbeált réteg közötti elektrosztatikus taszítás miatt az adszorpció aktiválási energiája megnövekszik és az adszorpció sebessége jelentősen lecsökken. A PEI molekulák deszorpciójának igen nagy az aktiválási energiája a PEI szegmensek és a szilika felszín között fellépő Coulomb és nem-elektrosztatikus kölcsönhatások miatt. Ezért deszorpció csak akkor detektálható kísérletileg, ha a szilika felület töltése elhanyagolhatóvá válik.

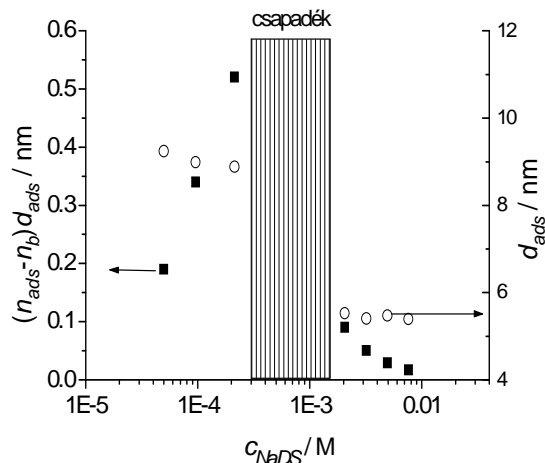
A szilika felület és a PEI molekulák közötti jelentős nem-elektrosztatikus vonzó kölcsönhatásokra utal a PEI adszorbeált mennyiségének növekedése az elektrolit koncentráció növelésével, a kompakt adszorbeált rétegek képződése és a szilika felszín nagymértékű áttöltése.

### VIII.2.2 PEI/NaDS elegyekől történő adszorpció szilika/vizes oldat határfelületen

A III. fejezetben rámutattam, hogy általában csak a polielektrolit és a tenzidmolekulák szilárd/oldat határfelületen adszorbeált mennyiségének összegével kapcsolatos paraméter határozható meg az egyes technikák alkalmazásával, az egyes komponensek adszorbeált mennyiségei külön-külön nem. Így van ez az olyan optikai



adszorpciós módszereknél is, mint a reflektometria és az ellipszometria. E mérési módszerek alkalmazásakor egynél több adszorbeálódó komponens esetén az úgynevezett teljes optikai adszorpció  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  határozható csak meg, mely magában foglalja mindkét komponens adszorpcióját.



**64. ábra:** A teljes adszorbeált mennyiséggel (PEI + NaDS) kapcsolatos optikai adszorpció  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$ : (■), illetve az adszorbeált réteg vastagsága  $d_{ads}$ : (○) a NaDS analitikai koncentrációjának függvényében PEI/NaDS elegyek szilikán történő adszorpciója esetén. A  $d_{ads}$  és  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  értékeket ellipszometriás mérések, illetve a (25) egyenlet alapján határoztam meg. Az ellipszometriás  $\Psi$  és  $\Delta$  szögek időbeli változását 60 percig mértem egy adott összetétel esetén. Ezalatt az időtartam alatt  $\Psi$  és  $\Delta$  időbeli változása a mérési hibával összemérhetővé vált.  $c_{PEI}=50$  ppm,  $pH^{in}=9.7$ . (A szimbólumok mérete összemérhető az  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  és  $d_{ads}$  értékek meghatározásának hibájával).

A PEI/NaDS elegyek szilika felszínén történő kvázi-egyensúlyi adszorpcióját ellipszometriás mérésekkel jellemeztem rögzített PEI koncentráció mellett. A 64. ábrán a PEI és az anionos tenzid adszorbeált mennyiségének összegére jellemző optikai adszorpciót és az adszorbeált réteg vastagságát ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében ( $c_{PEI}=50$  ppm és  $pH^{in}=9.7$  mellett, hozzáadott elektrolit nélkül). A vizsgált pH tartományban a tenzid egyedi adszorpciója elhanyagolható, a PEI viszont jelentős mértékben adszorbeálódik a szilika felületen (lásd 61. ábra). A vizsgálatokat transzparens PEI/NaDS elegyekkel végeztem, mivel a csapadékos, illetve nagyon turbid rendszerekhez tartozó köztes tenzidkoncentrációknál az ellipszometriás mérések nem értékelhetőek.

A kis NaDS koncentrációk tartományában az adszorbeált mennyiség jelentősen nő a tenzidkoncentráció emelésével. Ugyanakkor a csapadékos összetétel tartományánál nagyobb tenzidkoncentrációk esetében az adszorpció mértéke csekély, illetve gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik a NaDS koncentráció növelésével. Egy másik érdekes jellemzője az ábrának, hogy az adszorbeált réteg vastagsága kb. a felére csökken

ebben a koncentráció tartományban a kis tenzidkoncentrációknál detektált  $d_{ads}$  értékekhez képest.

Mivel a NaDS egyedi adszorpciója a szilika felszínen elhanyagolható, ezért első közelítésben a polielektrolit/tenzid komplex adszorpciójával értelmezhetjük az eredményeket. A NaDS koncentráció növelésével –a kis tenzidkoncentrációk tartományában– a PEI/NaDS komplex pozitív töltése és mérete csökken, ugyanakkor egyre inkább hidrofóbbá válik a kötött tenzid növekvő mennyisége miatt. Mindezen tényezők az adszorbeált mennyiség növekedéséhez vezetnek az egyedi PEI adszorpció sajátosságait figyelembe véve.

A nagyobb tenzidkoncentrációknál negatív töltésű, kisméretű PEI/NaDS nanorészecskék kolloid diszperziója keletkezik. E részecskék negatív töltése nő a NaDS koncentrációjának további emelésével, így adszorpciójuk elhanyagolhatóvá válik a negatív töltésű szilika felületen. Az adszorpciós réteg vastagságának csökkenése ez utóbbi koncentráció tartományban korrelál az oldatfázisban képződő PEI/NaDS komplexek tenzidfeleslegben tapasztalható jelentős mértékű zsugorodásával (lásd VI.3. fejezet, 22. és 23. ábrák).

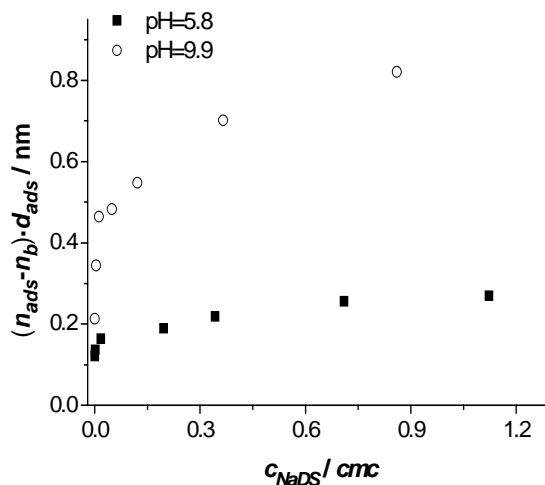
Megállapíthatjuk tehát, hogy a PEI/NaDS elegy/szilika határfelület tulajdonságai értelmezhetőek a PEI molekulák egyedi adszorpciós tulajdonságai, illetve a PEI/NaDS komplexképződés sajátosságai tükrében.

### *VIII.2.3 A NaDS adszorpciója előadszorbeált PEI rétegeken*

A PEI molekulák deszorpciójának jelentős aktiválási energiája miatt a határfelületi tulajdonságok vizsgálatára egy másik lehetőség is kínálkozik az PEI/NaDS elegy adszorpciója mellett. Nevezetesen, az anionos tenzid előadszorbeált PEI rétegeken történő megkötődését, illetve ennek következményeit is tanulmányozhatjuk. Ekkor, ha a PEI deszorpciója elhanyagolható, a teljes NaDS koncentráció tartományban nyomon követhetjük a felületi változásokat, hiszen nem képződik turbid vagy csapadékos rendszer.

### VIII.2.3.1 Szilika /vizes oldat határfelület

A 65. és 66. ábrákon az ellipszometriásan meghatározott (a PEI és a tenzidmolekulák adszorbeált mennyiségének összegére jellemző)  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  értékeket és az adszorbeált réteg vastagságát ábrázoltam a tenzidkoncentráció függvényében a NaDS-nek az adszorbeált PEI rétegeken történő adszorpciójára. A mérések két különböző pH-n és állandó elektrolit koncentráció mellett történtek (pH=5.8 és 9.9, 0.01 M NaCl). A NaDS oldatból történő adszorpció előtt a PEI molekulákat 30 percig adszorbeáltattam a szilika felszínen ( $c_{PEI}=50$  ppm, 0.01 M NaCl). Ezután eltávolítottam a PEI oldatot a cellából és a PEI oldatával azonos pH-jú és elektrolit koncentrációjú közeggel mostam a szilika felületet. Ezután vezettem a cellába a NaDS oldatot, amelynek pH-ja és NaCl koncentrációja azonos volt a közegével.

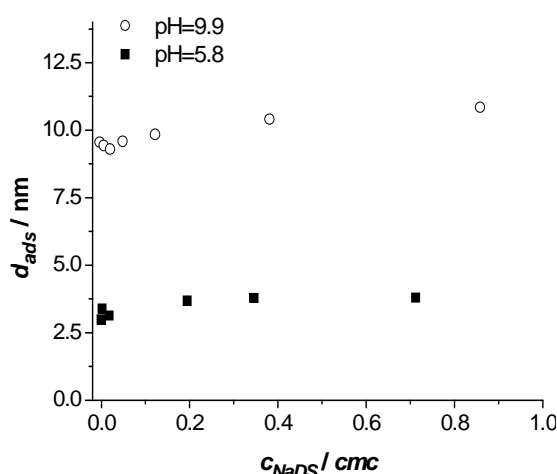


**65. ábra:**  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  a NaDS koncentrációjának függvényében előadszorbeált PEI rétegeken történő NaDS adszorpció esetén. A NaDS koncentrációja relatív,  $cmc$  skálán van megadva ( $cmc = 6.0$  mM, 0.01 M NaCl-ban). Az  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  értékeket ellipszometriás mérések segítségével, a (25) egyenlet alapján határoztam meg. A NaDS oldatból történő adszorpció előtt a PEI molekulákat 30 percig adszorbeáltattam a szilika felszínen ( $c_{PEI}=50$  ppm,  $c_{NaCl}=0.01$  M, (■): pH=5.8, (○): pH=9.9). Ezután eltávolítottam a PEI oldatot a cellából és a PEI oldatával azonos pH-jú és NaCl koncentrációjú közeggel mostam a szilika szubsztátumot. Ezt követően vezettem a cellába a NaDS oldatot, amelynek pH-ja és NaCl koncentrációja azonos volt a közegével. Az ellipszometriás  $\Psi$  és  $\Delta$  szögek időbeli változását 60 percig detektáltam. Ezalatt az időtartam alatt  $\Psi$  és  $\Delta$  időbeli változása a mérési hibával összemérhetővé vált. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $(n_{ads}-n_b) \cdot d_{ads}$  értékek meghatározásának hibájával).

A 65. ábra szerint a teljes adszorbeált mennyiség monoton növekvő függvénye a tenzidkoncentrációnak. Ugyanakkor a 66. ábra alapján az adszorbeált réteg vastagsága kevésbé érzékeny a tenzid koncentrációjának változására. Az is látható az ábrákon, hogy mind az adszorbeált mennyiség, mind pedig az adszorbeált réteg kiterjedése jóval

nagyobb pH=9.7, mint pH=5.8 esetén.

Független ESCA mérések a PEI elhanyagolható deszorpcióját jelzik NaDS jelenlétében. Ezt támasztja alá az is, hogy az adszorbeált réteg vastagsága a PEI tenzid nélküli  $d_{ads}$  értékéhez van közel a teljes NaDS koncentráció tartományban. Ez a megfigyelés eltér a III.2.3 fejezetben tárgyalt rendszerek határfelületi viselkedésétől, melyek esetében az előadszorbeált polielektrolit réteg deszorpciója és/vagy nagymértékű duzzadása figyelhető meg a polielektrolittal ellentétes töltésű tenzid jelenlétében (nem túl nagy ionerősségek mellett) [73-75].



**66. ábra:** Az adszorbeált réteg vastagsága a NaDS koncentrációjának függvényében előadszorbeált PEI rétegeken történő NaDS adszorpció esetén. A NaDS koncentrációja relatív,  $cmc$  skálán van megadva ( $cmc = 6.0$  mM, 10 mM NaCl-ban). A  $d_{ads}$  értékeket ellipszometriás mérések segítségével, a (25) egyenlet alapján határoztam meg. A NaDS oldatból történő adszorpció előtt a PEI molekulákat 30 percig adszorbeáltattam a szilika felszínen ( $c_{PEI}=50$  ppm, 0.01 M NaCl, (■): pH=5.8, (○): pH=9.9). Ezután eltávolítottam a PEI oldatot a cellából és a PEI oldatával azonos pH-jú és NaCl koncentrációjú közeggel mostam a szilika szubsztrátumot. Ezt követően vezettem a cellába a NaDS oldatot, amelynek pH-ja és NaCl koncentrációja azonos volt a közegével. Az ellipszometriás  $\Psi$  és  $\Delta$  szögek időbeli változását 60 percig detektáltam. Ezalatt az időtartam alatt  $\Psi$  és  $\Delta$  időbeli változása a mérési hibával összemérhetővé vált. (A szimbólumok mérete összemérhető a  $d_{ads}$  értékek meghatározásának hibájával).

Az eredmények érthetővé válnak a PEI/NaDS kölcsönhatás mechanizmusának és a PEI /szilika határfelületi réteg jellemzőinek a tükrében. A VIII.2.1.2 alfejezetben megmutattam, hogy a PEI molekulák és a szilika felszín közötti erős vonzó kölcsönhatások miatt kompakt adszorbeált PEI réteg képződik a szilika felületen.

Az adszorbeált PEI molekulák és a dodecil-szulfát ionok közötti kölcsönhatás nem elegendő ahhoz, hogy (a kísérletek időskáláján belül) az összes szegmens/felület kontaktust megszüntesse. A NaDS koncentrációval csak kismértékben növekvő  $d_{ads}$  értékek arra utalnak, hogy az anionos tenzid molekulái valószínűleg a kompakt

adszorbeált PEI réteg felületén adszorbeálódnak. A 65. ábrán látható adszorpciós izotermák alakja az oldatbeli PEI/NaDS kötési izotermákéhoz hasonló (lásd 13-14. és 20. ábrák). Ez arra utal, hogy a tenzidmolekulák kötődése a határfelületi PEI molekulákhoz –a tömbfázisbeli kötődési mechanizmushoz hasonlóan– nem-kooperatív jellegű.

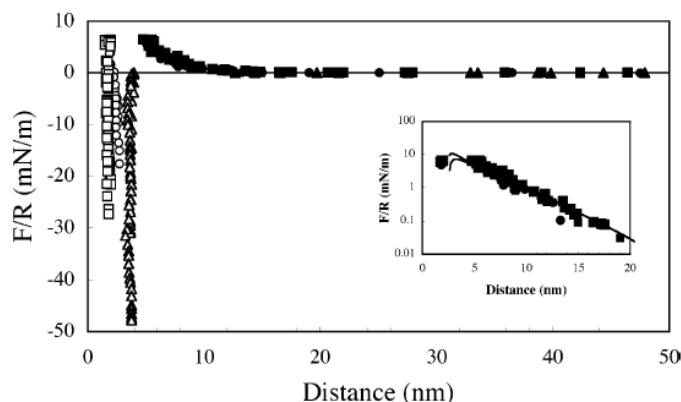
A pH=5.8 esetében mért kisebb adszorbeált mennyiségek a PEI molekulák pH függő adszorpciós sajátásaival magyarázhatóak. A 61. ábra alapján ugyanis pH=5.8-nál jóval kisebb mennyiségű PEI adszorbeálódik, mint pH=9.7-nél (0.01 M NaCl közegben). Ezen felül az alacsonyabb pH-n képződő adszorbeált rétegek kompaktabbak, vagyis egy adszorbeált PEI molekula jóval több szegmense kapcsolódik átlagosan a felülethez a magasabb pH-n kialakuló felületi rétegekhez képest. Mindezen tényezők miatt a pH csökkenésével egyre kisebb lesz azon határfelületi amincsoportok száma, amelyekhez a tenzidmolekulák kötődhetnek.

#### *VIII.2.3.2 Adszorbeált PEI réteget tartalmazó csillám /vizes oldat határfelületek közötti kölcsönhatás NaDS jelenétében*

A hiperelágazó PEI molekulákat és NaDS-t tartalmazó adszorbeált rétegek tulajdonságait felületi erő (SFA) mérésekkel is jellemeztem muszkovit csillám /vizes oldat határfelület esetén. A 67. ábrán a felületek közeledése, illetve távolodása során mért, átlag sugarra ( $R$ ) normált erő ( $F/R$ ) látható a távolság függvényében az adszorbeált PEI réteget tartalmazó csillámfelszínek esetén. Az első méréssorozatban a határfelületek 20 ppm PEI oldattal érintkeztek, melynek pH-ja 5.7 volt 0.01 M NaCl-ban. A második méréssorozat esetén 20 ppm PEI oldatból (0.01 M NaCl, pH=5.7) 30 percig előadszorbeáltattam a PEI-t a csillámfelszíneken (az erőmérő cellán kívül). Ezután a közeggel mostam a csillámlapokat és a felületi erő mérés során a határfelületek közötti oldat nem tartalmazott polielektrolitot.

A PEI oldatot tartalmazó közegben a felületek közelítése során a taszító kölcsönhatás 15-20 nm távolságtól válik detektálhatóvá. Amint a távolság 5 nm alá esik a vonzó kölcsönhatások válnak dominánssá, és egy hirtelen ugrás történik, melynek során a felületek kb. 2 nm-es távolságra közelítik meg egymást. A további kompresszió már nem hoz változást, vagyis a komprimált PEI adszorbeált rétegvastagság  $\cong 1$  nm (/felület). A felületek ezt követő eltávolítása során erős vonzó kölcsönhatás lép fel, és ennek

megfelelően  $18\text{--}27 \text{ mNm}^{-1}$  adhíziós erőt mérhetünk. A 67. ábrán az is látható, hogy az erő vs. távolság függvények a mérési hibán belül megegyeznek a PEI oldat jelenlétében, illetve polielektrolit nélküli közegben végzett felületi erő mérések esetén. Az egyedüli különbség az, hogy a polielektrolit oldat nélkül végzett SFA mérések során a felszínek távolodásakor fellépő adhíziós erő kicsit kisebb ( $10\text{--}17 \text{ mNm}^{-1}$ ) a 20 ppm PEI oldatban végzett mérésekhez képest. Ez a PEI molekulák kismértékű deszorpciójával magyarázható a közeggel való mosás, illetve az SFA mérések során.



**67. ábra:** A (keresztezett hengeres geometriára vonatkozó) átlag sugárra ( $R$ ) normált erő ( $F/R$ ) a csillámfelület közötti távolság (distance) függvényében. A felületek közötti kölcsönhatást három különböző esetben mértem. 1.) ( $\bullet$ ), ( $\circ$ ): 20 ppm PEI oldat ( $c_{\text{NaCl}}=0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=5.7$ ). 2.) ( $\blacksquare$ ), ( $\square$ ): 20 ppm PEI oldatból ( $c_{\text{NaCl}}=0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=5.7$ ) előadszorbeáltattam a PEI-t a csillámfelületen (a cellán kívül). Ezután a közeggel mostam a csillámdarabokat és a felületi erő mérés során a közeg nem tartalmazott polielektrolitot. 3.) ( $\blacktriangle$ ), ( $\triangle$ ):  $0.01 \text{ cmc}$  NaDS oldat ( $c_{\text{NaCl}}=0.01 \text{ M}$  és  $\text{pH}=5.7$ , a NaDS  $\text{cmc}$ -je  $0.01 \text{ M}$  NaCl-ban  $6.0 \text{ mM}$ ). A teli szimbólumok a felületek közelítése során mért, míg a nyitott szimbólumok a felületek ezt követő elárolítása során mért erőkre vonatkoznak. A beszűrt ábra a kisebb távolságoknál fellépő taszító kölcsönhatásokra vonatkozó része az erő - távolság görbének. A folytonos vonalak a nemlineáris Poisson-Boltzmann összefüggés alapján illesztett elméleti görbéket mutatják konstans felületi potenciál feltételezése mellett. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $F/R$  értékek meghatározásának hibájával).

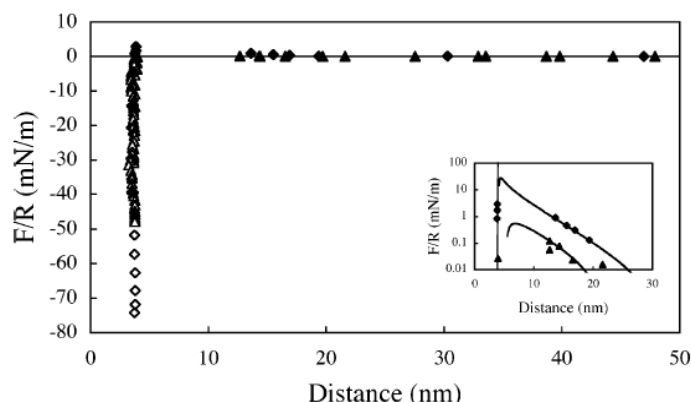
A csillámfelületen ( $0.01 \text{ M}$  NaCl,  $c_{\text{PEI}}=20 \text{ ppm}$  és  $\text{pH}=5.7$  mellett) 40 percig történő PEI adszorpció után végzett ESCA mérések arra utalnak, hogy az adszorbeált PEI molekulák töltése –a szilika felülethez hasonlóan– jelentősen meghaladja a csillámfelület töltését. A 67. ábrán látható ( $F/R$ ) vs.  $D$  görbék a felület áttöltése, illetve a DLVO elmélet alapján értelmezhetők. Az úgynevezett árnyékolási távolság ( $D_{\text{árnyék}}$ ) értéke, amelynél a nagyobb távolságoknál fellépő taszító erő az  $e$ -ad részére esik (a komprimált adszorbeált réteg kiterjedésének megfelelő távolságban fellépő taszító erőhöz képest),  $\approx 3 \text{ nm}$  a 67. ábra beszűrt grafikonján lévő  $\log(F/R)$  vs.  $D$  görbék alapján. Ez az érték jól egyezik a 10

mM 1:1 elektrolittal érintkező, kis felületi töltéssűrűségű határfelület mentén kialakuló diffúz elektromos kettősréteg elméleti vastagságával, azaz  $D_{\text{ármék}} \cong \kappa^{-1}$ -el (ahol  $\kappa$  a Debye-Hückel paraméter). A DLVO elmélet alapján származtatott erő vs. távolság függvény illesztésével a Stern potenciál értéke (a komprimált adszorbeált réteg kiterjedésének megfelelő távolságban) 90 mV-nak adódott. Az ebből számolható felületi töltéssűrűség ( $4.9 \text{ nm}^2/\text{elemi töltés}$ ) kisebb, mint a független ESCA mérésekből becsült érték ( $0.74 \text{ nm}^2/\text{elemi töltés}$ ). Ez egyértelműen jelzi, hogy a muszkovit csillám felszínét áttöltő adszorbeált PEI molekulák többlet töltése már részben az adszorbeált rétegben kompenzálódik.

Ugyanazon pH és PEI koncentráció, valamint  $10^{-4} \text{ M}$  NaCl közeg és muszkovit csillámfelületek esetén Claesson és munkatársai  $0.6 \text{ nm}$  komprimált adszorbeált rétegvastagságot határoztak meg SFA mérések alapján [143]. Ez a megfigyelés arra utal, hogy az ugyanolyan töltésű PEI molekulák kiterjedtebb adszorbeált réteget képeznek a csillám felületen  $0.01 \text{ M}$  NaCl közeg alkalmazásakor az alacsonyabb ionerősségű közeghez képest. Lineáris kationos polielektrolitok csillámon történő adszorpciója esetén ugyanakkor sokkal nagyobb mértékben nő az adszorbeált réteg vastagsága az ionerősség növelésével (a  $10^{-4}$ - $10^{-2} \text{ M}$  NaCl koncentráció tartományban) [76, 144]. A hiperelágazó PEI molekulái tehát kompaktabb réteget alakítanak ki a csillám felszínén a lineáris polielektrolitokhoz képest.

Ha az adszorbeált PEI rétegeket tartalmazó csillámfelszínek között NaDS oldat van, akkor jelentősen megváltozik a mért ( $F/R$ ) vs.  $D$  görbék jellege a tenzidet nem tartalmazó mérésekhez képest. A 68. ábrán ( $F/R$ ) látható az adszorbeált PEI réteget tartalmazó csillámfelszínek közötti távolság függvényében  $0.01$  és  $0.1 \text{ cmc}$ -nek megfelelő tenzidkoncentráció esetén ( $\text{pH}=5.7$  és  $c_{\text{NaCl}}=0.01 \text{ M}$  mellett).

$0.01 \text{ cmc}$  koncentrációnál csak kismértékű taszító kölcsönhatás detektálható a  $11 < D < 16 \text{ nm}$  tartományban.  $12 < D < 14 \text{ nm}$  tartományban fellépő jelentős vonzó kölcsönhatások miatt a felületek közötti távolság ugrásszerűen lecsökken  $3.7$ - $3.9 \text{ nm}$ -re és ezután a további kompresszió már nem hoz mérhető változást a távolságban (vagyis a komprimált adszorbeált rétegvastagság  $\approx 1.9 \text{ nm}$ ). A felületek eltávolítása során mért vonzó adhézios erő értéke  $30$ - $50 \text{ mNm}^{-1}$  volt.



**68. ábra:** Az átlag sugárra ( $R$ ) normált erő ( $F/R$ ) a csillámfelszínnek közötti távolság (distance) függvényében. A mérések előtt 20 ppm PEI oldatból ( $c_{NaCl}=0.01$  M,  $pH=5.7$ ) előadszorbeáltattam a PEI-t a csillámfelszíneken. Ezután a közeggel mostam a csillámdarabokat, és a felületi erő mérés során a közeg nem tartalmazott polielektrolitot csak NaDS-t és elektrolitot: 1.) ( $\blacktriangle$ ), ( $\triangle$ ): 0.01 *cmc* NaDS oldat. 2.) ( $\blacklozenge$ ), ( $\lozenge$ ) 0.1 *cmc* NaDS oldat ( $cmc=6.0$  mM, 10 mM NaCl-ban). Az oldatok mindkét esetben 0.01 M NaCl-t tartalmaztak és  $pH$ -juk 5.7 volt. A teli szimbólumok a felületek közelítése során mért, míg az üres szimbólumok a felületek ezt követő elávolítása során mért erőkre vonatkoznak. A beszúrt ábra a kisebb távolságoknál fellépő taszító kölcsönhatásokra vonatkozó része az erő - távolság görbének. A folytonos vonalak a nemlineáris Poisson-Boltzmann összefüggés alapján illesztett elméleti görbéket mutatják konstans felületi potenciál feltételezése mellett. (A szimbólumok mérete összemérhető az  $F/R$  értékek meghatározásának hibájával).

Az elméleti erő vs. távolság függvények illesztése során a Stern potenciál értéke  $\pm 30$  mV-nak adódott. Ez (abszolút értékben) jóval kisebb érték, mint a tenzidet nem tartalmazó adszorbeált PEI réteg esetén. Ez elvileg a PEI molekulák NaDS adszorpció miatt bekövetkező deszorpciójával is értelmezhető lenne. ESCA mérések alapján azonban a csillám felszínén adszorbeált PEI molekulák deszorpciója elhanyagolható 0.01 *cmc* tenzidkoncentrációnál. Ezért a határréteg töltésének csökkenését azzal magyarázhatjuk, hogy az adszorbeált tenzidmolekulák jelentősen kompenzálják az adszorbeált PEI molekulák csillám felszínhez viszonyított többlet töltését. Ezzel összefüggésben a tenzid nélküli PEI rétegekhez képest mért nagyobb adhéziós erők arra utalnak, hogy az adszorbeált tenzidmolekulák alkelláncai közötti kölcsönhatás is hozzájárul a csillámlemezek eltávolításakor mérhető adhéziós erőhöz.

A 68. ábra alapján a 0.1 *cmc* NaDS koncentrációnál mért ( $F/R$ ) vs.  $D$  görbék jellege hasonló a kisebb tenzidkoncentrációnál mért erő vs. távolság függvényekéhez. Lényeges különbség viszont az, hogy a nagyobb tenzidkoncentrációnál a felületek közelítése során fellépő taszító erők mértéke jelentősen megnövekszik a  $12 < D < 25$  nm tartományban. A  $D=12$  nm-nél fellépő vonzó kölcsönhatások miatt a felületek közötti távolság ugrásszerűen lecsökken 4 nm-re a csillám lemezek közelítése során. A további

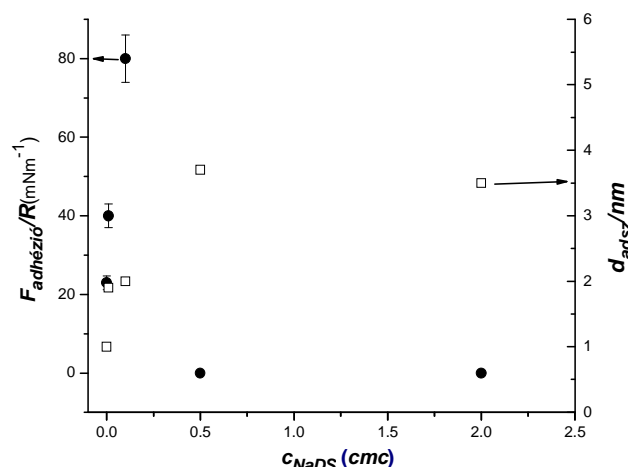


kompresszió már nem hoz jelentős változást a távolságban (vagyis a komprimált adszorbeált réteg vastagsága  $\approx 2$  nm a 0.1 *cmc*-nek megfelelő NaDS koncentrációnál). A csillámlemezek eltávolítása során mért vonzó adhézión erő értéke 75-85 mNm<sup>-1</sup> volt.

A tenzidkoncentráció értékének 10-szeres emelése nagymértékben megváltoztatja a határfelületi réteg töltésviszonyait. A Stern potenciál illesztett értéke 0.1 *cmc* NaDS koncentrációnál -150 mV. Ugyanennél a tenzidkoncentrációnál a beszúrt ábra alapján meghatározható  $D_{\text{árvány}}$  értéke a kísérleti hibán belül megegyezik az adott ionerősségre vonatkozó  $\kappa^{-1}$  értékkel. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy az adszorbeálódó anionos tenzidmolekulák révén a határfelület jelentős negatív töltésre tett szert a 0.1 *cmc*-nek megfelelő NaDS koncentrációnál. Az adhézión erőnek a 0.01 *cmc*-nél mérténél jóval nagyobb értéke is azt támasztja alá, hogy 0.1 *cmc* NaDS koncentrációnál jelentős mennyiségű anionos tenzidmolekula adszorbeálódik a PEI-vel borított csillám felszínén.

Az adszorbeált PEI rétegeket tartalmazó határfelületek közötti kölcsönhatás jellege nagy NaDS koncentrációknál eltér a 0.01 és 0.1 *cmc*-nél tapasztaltaktól. 0.5 és 2 *cmc*-nek megfelelő tenzidkoncentrációk esetén (pH=5.7 és  $c_{\text{NaCl}}=0.01$  M NaCl közegben) a felületek közelítése során 25 nm távolság alatt nagyon erős taszító erő detektálható és a  $\log(F/R)$  vs.  $D$  görbék közelítőleg linerárisak 12 nm távolságig. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a határfelületi réteg nagy negatív töltésre tesz szert, vagyis az adszorbeált tenzid mennyisége jóval nagyobb a 0.1 *cmc* tenzidkoncentrációhoz képest.

A 69. ábrán az SFA mérésekből meghatározott komprimált adszorbeált réteg vastagsága és a felületek eltávolítása során mért adhézión erő látható a tenzidkoncentráció függvényében. Az ábra szerint a komprimált adszorbeált réteg vastagsága nagyjából állandó a kisebb tenzidkoncentrációknál. A rétegvastagság ugrásszerűen (közel duplájára) megnő viszont 0.5 és 2 *cmc* NaDS koncentrációknál ( $d_{\text{adsz}}=3.7$  és 3.5 nm). A 69. ábra azt is mutatja, hogy –szemben a 0.01 és 0.1 *cmc*-nél tapasztalható jelentős mértékű adhézión erővel– a nagy tenzid koncentrációknál mért adhézión erők értéke a kísérleti hibán belül zérus.



**69. ábra:** A felületi erő mérésekből becsült komprimált adszorbeált réteg vastagság (□) és a felületek eltávolítása során mért adhéziós erő (●) a tenzidkoncentráció függvényében (0.01 M NaCl, pH=5.7).

A 0.5 és 2 *cmc*-nél mért nagy komprimált rétegvastagság érték arra utal, hogy egy második tenzidrétteg adszorbeálódott az adszorbeált PEI molekulákhoz kötött tenzidmolekulákhoz kapcsolódva a hidrofób kölcsönhatás révén. A második tenzidrétteg negatív töltésű szulfát csoportjai a vizes közeg felé orientáltak. Ez érthetővé teszi a nagyobb távolságoknál fellépő rendkívül erős taszító kölcsönhatást, továbbá a felületek eltávolítása során tapasztalt elhanyagolható mértékű adhéziós erőt is.

A 2·*cmc* NaDS koncentrációnál egy külön kísérletet is elvégeztem az adszorbeált tenzidrétteg vizsgálata céljából. A felületek közelítése során a komprimált adszorbeált rétegvastagságot elérve ( $D=7$  nm) a határréteget egy extrém nagy kompresszióknak tettem ki. Ekkor a csillám lemezek közötti távolság 7 nm-ről 3.5 nm-re változott. Ez a megfigyelés arra utal, hogy egy tenzid monoréteget eltávolítottam a felszínről és egy hidrofób tenzid monorétteg maradt a felületen. Ezt az interpretációt az is alátámasztja, hogy a felületek újbóli (3.5 nm távolságról történő) eltávolítása során jelentős adhéziós erőt (50-55 mNm<sup>-1</sup>) detektáltam.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az előadszorbeált PEI rétegek határfelületi tulajdonságai NaDS jelenlétében (mind szilika, mindpedig csillám/oldat határfelület esetében) jelentősen eltérnek az irodalmi áttekintésben tárgyalt eredményektől (lásd III.2.3 fejezet). Ez utóbbi munkák esetében az előadszorbeált lineáris polielektrolit molekulák jelentős deszorpciója, duzzadása, illetve nagyobb méretű polielektrolit/tenzid aggregátumok képződése figyelhető meg ellentétes töltésű tenzid jelében (kis ionerősségek esetén).

A munkám során tanulmányozott előadszorbeált PEI rétegek esetében viszont jelentős mértékű duzzadás, vagy deszorpció nem figyelhető meg az anionos tenzid kötődése eredményeként. A tenzidkötődés során a PEI molekulák (felület töltéséhez viszonyított) többlet pozitív töltését az anionos tenzidmolekulák fokozatosan kompenzálják, és egy kompakt, hidrofób határfelületi réteg alakul ki. A tenzidkoncentráció emelésével a határfelületi tartomány nettó töltése negatív lesz, és kiépül egy második tenzidadszorpciós réteg az előbb említett hidrofób réteg tetején. Ez nagyon hasonló az ionos tenzidek ellentétes töltésű felszíneken történő adszorpciójához, amikor is szintén egy kettős tenzidréteg alakul ki a határfelületen [145].

A hiperelágázó PEI-t és NaDS-t, illetve a lineáris polielektrolitokat és ellentétes töltésű tenzideket tartalmazó felületi rétegek tulajdonságai közötti jelentős eltérések okai összetettek és további vizsgálatokat igényelnek. A különbség az adszorbeált PEI rétegek speciális tulajdonságaival magyarázható, hiszen ezek jóval kompaktabbak, mint a flexibilis lineáris polielektrolitból kialakuló adszorbeált rétegek. A PEI molekulák és a tanulmányozott felületek között ható erős vonzó (elektrosztatikus és nem-elektrosztatikus) kölcsönhatások miatt az anionos tenzid molekulái nem képesek nagyszámú felület/szegmens kontaktust megbontani, így a tenzidmolekulák főként az adszorbeált PEI réteg külső (oldatfelöli) részéhez kötődhetnek.

Végül hangsúlyozom, hogy az előadszorbeált PEI rétegekben történő tenzidkötődés, illetve a PEI/NaDS elegyekből történő adszorpció nagyon különböző határfelületi rétegeket ad. Előbbi esetben a kompakt PEI rétegek felületén történő tenzidadszorpció, míg utóbbi esetben a PEI/NaDS komplexek tenzidkoncentrációtól függő felületi affinitása és mérete szabja meg a képződő határfelületi rétegek jellemzőit.

## IX. Összefoglalás

Az ionos tenzidek ellentétes töltésű polielektrolitokon kötött mennyiségének mérésére új módszert dolgoztam ki. Megmutattam, hogy –egy adott deutérium és hidrogén ion aktivitás értéknél– az oldószer izotóp szubsztitúciója elsősorban a PEI molekulák nehéz és normál vízben kialakuló protonálódási egyensúlyán keresztül fejt ki hatását a PEI/NaDS komplexképződésre.

Az értekezés legfontosabb eredménye annak igazolása, hogy az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek vizes közegben képzett elegyei –az irodalomban elterjedt nézettel szemben– nem tekinthetők termodinamikailag stabil oldatnak egy igen széles összetétel tartományban. Ez utóbbi koncentráció tartományban a hidrofób polielektrolit/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziója képződik. Tenzidfelesleg esetén a tenzidionok adszorpciója, polielektrolit felesleg esetén pedig a makromolekula kompenzálatlan töltései révén a polielektrolit/tenzid nanorészecskék jelentős töltésre tehetnek szert, ami diszperziójuknak kinetikai stabilitást biztosíthat. Az eredmények alapján az inert elektrolitnak a polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságaira kifejtett, a korábbi munkák alapján ellentmondásosnak tűnő hatása is érthetővé vált. Megmutattam, hogy az oldatkészítés módjával, illetve semleges polimer vagy tenzid hozzáadásával a polielektrolit/tenzid elegyek kinetikailag stabil összetétel tartománya és a képződő polielektrolit/tenzid aggregátumok mérete szabályozható.

A kolloid diszperzió képződésének a ténye új megvilágításba helyezi a polielektrolit/tenzid elegyek felületi tulajdonságaira vonatkozó munkák eredményeit. A polielektrolit/tenzid nanorészecskék kinetikailag stabil diszperziójának képződésével értelmezhető az irodalomban gyakran leírt multimolekulás felületi rétegek, illetve felületi aggregátumok kialakulása a vizes oldat/levegő határfelületen. Végezetül, rávilágítottam arra is, hogy az ellentétes töltésű tenzidek és makromolekulák a felülettel való érintkezés módjától függően (elegyből történő adszorpció vagy a polielektrolit adszorpcióját követő tenzidadszorpció) nagyon különböző tulajdonságú adszorbeált réteget képeznek szilárd/oldat határfelületeken.

## **X. Az eredmények hasznosításának lehetőségei**

A polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságainak értelmezésére adott új interpretációnak –a kolloid diszperzió koncepciójának– többféle gyakorlati hasznosítása is lehetséges. Az értekezés alapján a komponensek elegyítésének módjával, illetve elektrolit, semleges polimer vagy tenzid adalék alkalmazásával a polielektrolitot és tenzideket is tartalmazó termékek stabilitása, valamint oldatbeli és felületi tulajdonságai befolyásolhatók. Ez az ismeretanyag új, kedvezőbb tulajdonságú samponok, kozmetikumok, gyógyszerek, illetve hatékonyabb szennyvíztisztítási eljárások kidolgozását eredményezheti. Az eredmények egy másik alkalmazási lehetőségét a polielektrolit és tenzidmolekulákból felépülő speciális határfelületi rétegek tulajdonságainak szabályozása jelentheti. Végül fontos megjegyezni, hogy a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható háztartási tisztítószerek és kozmetikai termékek túlnyomórészt drága és nehezen lebomló anionos tenzideket tartalmaznak. A disszertációban bemutatott eredmények a környezetbarát és dermatológiailag kedvező hatású polimerek és tenzidek arányának növeléséhez vezethetnek az előbb említett termékekben.

## **XI. További kutatási tervek**

A kutatás folytatásaként tanulmányozni fogom a szénhidrát alapú tenzid és polimer adalékok hatását a polielektrolit/tenzid elegyek oldatbeli és határfelületi tulajdonságaira. Ez a munka a biodegradábilis komponensek nagyobb arányához vezethet a háztartási és kozmetikai termékekben.

Ezenfelül izgalmasak lehetnek a bemutatott eredmények biológiai alkalmazásai is. A jövőben speciális mag/héj szerkezetű nanorészecskék előállítását tervezem, speciális blokkokat tartalmazó polielektrolit molekulák és különféle ellentétes töltésű amfipatikus anyagok (tenzid, gyógyszerhatóanyag, festék molekulák) asszociációja révén. Az említett nanorendszerek lehetőséget nyújthatnak új gyakorlati módszerek és eljárások kidolgozására a gyógyszerhatóanyag kibocsátás, a fotódinamikus terápia és a biológiai képalkotás területein. Ezen felül a kutatás eredményei komoly alternatívákat kínálhatnak a már meglévő orvosi és gyógyászati eljárásokkal szemben.

Mindezen kutatási tervek megvalósítását fiatal kutatók és Ph.D hallgatók bevonásával, valamint külföldi együttműködés révén tervezem. Ez utóbbiak közül kiemelném a Per Claesson-nal (Department of Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Svédország) régóta meglévő kapcsolatot, illetve a Stergios Pispas-sal (Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation, Athén, Görögország) 2010-ben induló együttműködést.

## XII. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. Pojják K, Mészáros R  
"Novel Self-Assemblies of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Polymer"  
*Langmuir* **2009**, 25, 13336-13339.
2. Ábrahám Á, Mezei A, Mészáros R  
"The Effect of Salt on the Association Between Linear Cationic Polyelectrolytes and Sodium Dodecyl Sulfate"  
*Soft Matter* **2009**, 5, 3718-3726.
3. Mészáros R  
"The Thermodynamic Stability of the Mixtures of Hyperbranched Poly(Ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate at Low Surfactant-to-Polyelectrolyte Ratios"  
*J. Coll. Int. Sci.* **2009**, 338, 444-449.
4. Mezei A, Ábrahám Á, Pojják K, Mészáros R  
"The Impact of Electrolyte on the Aggregation of the Complexes of Hyperbranched Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate"  
*Langmuir* **2009**, 25, 7304-7312.
5. Mezei A, Pojják K, Mészáros R  
"Non-Equilibrium Features of the Association Between Poly(vinylamine) and Sodium Dodecyl Sulfate: The Validity of the Colloid Dispersion Concept"  
*J. Phys. Chem. B.* **2008**, 112, 9693–9699.
6. Péron N, Campbell RA, Nylander T, Vareikis A, Makuska R, Gilányi T, Mészáros R  
"Competitive Adsorption of Neutral Comb Polymers and Sodium Dodecyl Sulfate at the Air/Water Interface"  
*J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7410–7419.
7. Mezei A, Mészáros R  
"Novel Nanocomplexes of Hyperbranched Poly(ethyleneimine), Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyl Maltoside"  
*Soft Matter* **2008**, 4, 586-592.
8. Peron N, Mészáros R, Varga I, Gilányi T  
"Competitive Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and Polyethylene Oxide at the Air/Water Interface"  
*J. Coll. Int. Sci.* **2007**, 313, 389-397.
9. Mezei A, Mészáros R, Varga I, Gilányi T  
"Effect of Mixing on the Formation of Complexes of Hyperbranched Cationic Polyelectrolytes and Anionic Surfactants"  
*Langmuir* **2007**, 23, 4237-4247.

10. Mezei A, Mészáros R  
“A Novel Method for the Estimation of the Binding Isotherms of Ionic Surfactants on Oppositely Charged Polyelectrolytes”  
*Langmuir* **2006**, 22, 7148-7151.
11. Bastardo LA, Mészáros R, Varga I, Gilányi T, Claesson PM  
“Deuterium Isotope Effects on the Interaction between Hyperbranched Polyethyleneimine and an Anionic Surfactant”  
*J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 16196-16202.
12. Mészáros R, Varga I, Gilányi T  
“Adsorption of Poly(ethyleneimine) on Silica Surfaces: Effect of pH on the Reversibility of Adsorption”  
*Langmuir* **2004**, 20, 5026-5029.
13. Dedinaite A, Mészáros R, Claesson PM  
“Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on Adsorbed Layers of Branched Polyethylene Imine”  
*J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11645-11653.
14. Mészáros R, Thompson L, Varga I, Gilányi T  
“Adsorption Properties of Polyethyleneimine on Silica Surfaces in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate”  
*Langmuir* **2003**, 19, 9977-9980.
15. Mészáros R, Thompson L, Bos M, Varga I, Gilányi T  
“Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethyleneimine: Surfactant-Induced Polymer Solution Colloid Dispersion Transition”  
*Langmuir* **2003**, 19, 609-615.
16. Mészáros R, Thompson L, Bos M, de Groot P  
“Adsorption and Electrokinetic Properties of Polyethylenimine on Silica Surfaces”  
*Langmuir* **2002**, 18, 6164-6169.



### XIII. Irodalomjegyzék

- [1] Goddard, E. D. *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P. Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1993; 4. fejezet.
- [2] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: 2. kiadás, 2002.
- [3] Johal, M. S.; Chiarelli, P. A. *Soft Matter*, **2007**, 3, 34–46.
- [4] Taylor, D.J.F.; Thomas, R.K.; Penfold, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007** 132, 69-110.
- [5] Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123, 105.
- [6] Trewavas, A. *Anal. Biochem.* **1967**, 21, 324-329.
- [7] Dias, R. S.; Lindman, B.; Miguel, M. G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12608-12612.
- [8] Verma, I. M.; Somia, N. *Nature* **1997**, 389, 239.
- [9] Komesvarakul, N.; Scamehorn, J. F.; Gecol, H., *Separation Science and Technology* **2003**, 38 , 2465-2501.
- [10] Petzold, G.; Mende, M.; Kochurova, N. *Colloids Surf. A.* **2007**, 298, 139-144.
- [11] Shpak, A. V.; Pirogov, A. V.; Shpigun, O. A. *Journal of Chromatography B* **2004**, 800, 91-100.
- [12] Tao, C.; Huang, J.G.; Li, J. B. *Chinese Chemical Letters* **2003**, 14, 1175-1178.
- [13] Gilányi, T.; Wolfram, E. *Colloids Surf.* **1981**, 3, 181.
- [14] Nagarajan, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1980.
- [15] Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 2085.
- [16] Gilányi, T.; Varga, I.; Mészáros, R.; Filipcsei, G.; Zrinyi, M. *Langmuir* **2001**, 17, 4764-4769.
- [17] Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 13538-13544.
- [18] Gilányi, T.; Varga, I.; Mészáros, R. *Progress in Colloid and Polymer Science* **2004**, 125, 179-183.
- [19] Li, Y.; Ghoreishi, S. M.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2000**, 16, 3093-3100.
- [20] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Warr, J.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2001**, 17, 5657.
- [21] Akinchina, A.; Linse, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 5183-5193.

- [22] Skepö, M.; Linse, P. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 508
- [23] Hansson, P. *Langmuir* **2001**, *17*, 4167-4180.
- [24] Allen, R. J.; Warren, P. B. *Langmuir* **2004**, *20*, 1997-2009.
- [25] Nguyen, T. T.; Shklovski, B. I. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5905-5916.
- [26] Schiessel, H.; Bruinsma, R. F.; Gelbart, W. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7245-7252.
- [27] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K. *Langmuir* **1991**, *7*, 2893-2898
- [28] Ilekli, P.; Piculell, L.; Tournilhac, F.; Cabane, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 344-351.
- [29] Bai, G.; Nichifor, M.; Lopes, A.; Bastos M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 518-525.
- [30] Dias, R.; Melnikov, S.; Lindman, B.; Miguel, M. G. *Langmuir* **2000**, *16*, 9577-9583.
- [31] Moren, A.K.; Khan, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 6818 -6826.
- [32] Antonietti, M.; Burger, C.; Effing, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 751-753.
- [33] Antonietti, M.; Kaul, A.; Thünemann, A. *Langmuir* **1995**, *11*, 2633-2638.
- [34] Antonietti, M.; Maskos, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4199-4205.
- [35] Antonietti, M.; Wenzel, A.; Thünemann, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 2111-2114.
- [36] Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dedinaite, A.; Kjellin, M.; Legrand, J. F.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11689-11694.
- [37] Zhou, S.; Hu, H.; Burger, C.; Chu, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1772.
- [38] Bergström, M.; Kjellin, U. R. M.; Claesson, P. M.; Pedersen, J. S.; Nielsen, M. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11412-11419.
- [39] Herslof, A.; Sundelof, L.O.; Edsman K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2345-2348.
- [40] Wei, Y. C.; Hudson, S.M. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *C35*, 15
- [41] Carnali, J. O. *Langmuir* **1993**, *9*, 2933-2941.
- [42] Ranganathan, S.; Kwak, J. C. T. *Langmuir* **1996**, *12*, 1381-1390.
- [43] Naderi, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dedinaite, A. *Colloids Surf. A* **2005**, *253*, 83-93.
- [44] Voisin, D.; Vincent, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *106*, 1-22.
- [45] Campbell, R. A.; Ash, P. A.; Bain, C. D. *Langmuir* **2007**, *23*, 3242.
- [46] Gilányi, T.; Stergiopoulos, C.; Wolfram, E. *Colloid Polymer Sci.* **1976**, *254*, 1018.

- [47] Varga, I.; Mészáros, R.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 7160.
- [48] Lu, J. R.; Hromadova, M.; Simister, E. A.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11519.
- [49] Lyttle, D. J.; Lu, J. R.; Su, T. J.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir*, **1995**, *11*, 1001.
- [50] Gilányi, T.; Varga, I.; Stubenrauch, C.; Mészáros, R. *J. Coll. Int. Sci.* **2008**, *317*, 395–401.
- [51] Gilányi, T.; Varga, I.; Gilányi, M.; Mészáros, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 428.
- [52] Jones, M. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *23*, 36.
- [53] Cooke, D. J.; Dong, C. C.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Simister, E. A.; Penfold, J. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 4912.
- [54] Cooke, D. J.; Blondel, J.A.K.; Lu, J. R.; Thomas R. K.; Wang, Y. L.; Han, B. X.; Yan, H. K.; Penfold, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 1990.
- [55] Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 4748.
- [56] Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F. *Langmuir* **2002**, *18*, 5147.
- [57] Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O.; Lin, S. Y.; Loglio, G.; Miller, R. *Langmuir* **2007**, *23*, 9641-9651.
- [58] Fler, G. J.; Cohen Stuart, M. A; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T; Vincent, B *Polymers at Interfaces*, első kiadás; Chapman and Hall: London, 1993; 7. fejezet
- [59] Blaakmeer, J.; Böhmer, M. R.; Cohen Stuart, M. A.; Fler, G. J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2301.
- [60] Böhmer, M. R.; Evers, O. A.; Scheutjens, J. M. H. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2288-2301.
- [61] Linse, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 326-336.
- [62] Le Berre, F.; Malmsten, M.; Blomberg, E. *Langmuir* **2001**, *17*, 699-704.
- [63] Sennerfors, T.; Solberg, D.; Tiberg, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254*, 222-226.
- [64] Sierakowski, M. R.; Freitas, R. A.; Fujimoto, J.; Petri, D. F. S. *Carbohydrate Polymers* **2002**, *49*, 167-175.

- [65] Mahltig, B.; Gohy, J. F.; Antoun, S.; Jerome, R.; Stamm, M. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 495-502.
- [66] van de Steeg, H. G. M.; Cohen Stuart, M. A.; de Keizer, A.; Bijsterbosch, B. H. *Langmuir* **1992**, *8*, 2538-2546.
- [67] Samoshina, Y.; Diaz, A.; Becker, Y.; Nylander, T.; Lindman, B. *Colloids Surf. A* **2003**, *231*, 195-205.
- [68] Mahltig, B.; Muller-Bischbaum, P.; Wolkenhauer, M.; Wunnicke, O.; Wiegand, S.; Gohy, J. F.; Jerome, R.; Stamm, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 36-43.
- [69] Cohen Stuart, M. A.; Hoogendam, C. W.; de Keizer, A. *J. Phys: Condens Matter* **1997**, *9*, 7767.
- [70] Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G.J. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 463-500.
- [71] Decher, G.; Hong, J.-D. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1430.
- [72] Decher, G. *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [73] Rojas, O. J.; Neuman, R. D.; Claesson, P. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *237*, 104-111.
- [74] Plunkett, M. A.; Claesson, P. M.; Rutland, M. W. *Langmuir* **2002**, *18*, 1274-1280.
- [75] Kjellin, U. R. M.; Claesson, P. M.; Audebert, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 476-484.
- [76] Dedinaite, A.; Ernstsson, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8181-8188.
- [77] Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Blomberg, E.; Sergeev, V. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1008.
- [78] Dedinaite, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 5257-5266.
- [79] Dedinaite, A.; Claesson, P. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 1951.
- [80] Claesson, P. M.; Fielden, M.; Dedinaite, A.; Brown, W.; Fundin, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1270.
- [81] Gharwan, H.; Wightman, L.; Kircheis, R.; Wagner, E.; Zatloukal, K. *Gene Ther.* **2003**, *10*, 810-817.
- [82] Thomas, M.; Ge, Q.; Lu, J. J.; Chen, J.; Klibanov, A. M. *Pharm Res.* **2005**, *22*, 373-380.
- [83] Caculitan, N. G.; Scudder, P. H.; Rodriguez, A.; Casson, J. L.; Wang, H.-L.; Robinson, J. M.; Johal, M. S. *Langmuir* **2004**, *20*, 8735-8739.

- [84] Chen, Y.; Shen, Z.; Pastor-Perez, L.; Frey, H.; Stiriba, S. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 227-229.
- [85] Stubenrauch, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 160.
- [86] Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical Micelle Concentrations Aqueous Surfactant Systems*; NSRDS-NBS 36: Washington D.C., 1971; p.52.
- [87] Matsson, M.; Kronberg, K. B.; Claesson, P. M. *Langmuir*, **2004**, *20*, 4051–4058.
- [88] Stubenrauch, C.; Cohen, R.; Exerowa, D. *Langmuir*, **2007**, *23*, 1684–1693.
- [89] Overbeek, J. T. G. In *Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*; Pergamon Press: London, 1956; Vol. 6.
- [90] Gilányi, T.; Mészáros, R.; Varga, I. *Progress in Colloid & Polymer Science* **2001**, *117*, 141.
- [91] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Brooks Cole: 8. kiadás, 2003.
- [92] Kindler, W. A.; Swanson, J. W. *J. Polymer Sci.* **1971**, A-2 9, 853.
- [93] Henry, D. C. *Proc. Roy. Soc.* **1931**, A133, 106.
- [94] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Wiley & Sons: New York, 1976.
- [95] Sedláč, M. In *Surfactant Science Series*; Radeva, T., Ed.; Marcell Dekker Inc.: New York, 2001; Vol. 99, p 1-58.
- [96] Dijt, J.C.; Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *50*, 79.
- [97] Dijt, J. C.; Cohen Stuart, M. A.; Hofman, J. E.; Fleer, G. J. *Colloids Surf.* **1990**, *51*, 141.
- [98] Hansen, W. N. *J. Optic. Soc. Am.* **1968**, *58*, 380.
- [99] Park, I. H.; Choi, E. *J. Polymer* **1996**, *37*, 313.
- [100] Rippner Blomqvist, R.; Benjamins, J.W.; Nylander, T.; Arnebrant, T. *Langmuir* **2005**, *21*, 5061.
- [101] Bain, C. D. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3*, 287.
- [102] Keddie, J. L. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 102.
- [103] Alterovitz, S. A.; Johs, B. *Thin Solid Films* **1998**, *313-314*, 124-127.
- [104] Tiberg, F.; Landgren, M. *Langmuir* **1993**, *9*, 927.
- [105] De Feijter J. A.; Benjamin, J.; Veer, F. A. *Biopolymers* **1978**, *17*, 1759.

- [106] Parker, J. L.; Christenson, H. K.; Ninham, B. W. *Rew. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3135.
- [107] Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 975.
- [108] Claesson, P. M.; Ederth, T.; Bergeron, V.; Rutland, M. V. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *67*, 119.
- [109] Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkel, O.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem .B* **2005**, *109*, 872-878.
- [110] Collins, C. J. *Isotope Effects in Chemical Reactions*; Van Nostrand Reinhold Co.: New York, 1970.
- [111] Bystryak, S. M.; Winnik, M. A.; Siddiqui, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 3748-3751.
- [112] Winnik, M. A.; Bystryak, S. M.; Siddiqui, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 624-632.
- [113] Winnik, M. A.; Bystryak, S. M.; Chassenieux, V.; Strashko, V.; Macdonald, P. M.; Siddiqui, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 4495-4510.
- [114] Katchalsky, A.; Mazur, J.; Spitnik, P. *J. Polym. Sci.* **1957**, *23*, 513.
- [115] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press: New York, 2. kiadás, 12. fejezet, 2001.
- [116] Reerink, H.; Overbeek, J. Th. G. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *18*, 74-84.
- [117] Grolimund, D.; Elimelech, M.; Borkovec, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, *191*, 179-188
- [118] Hines, J. D.; Thomas, R. K.; Garrett, P. R.; Rennie, G. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9215–9223.
- [119] Zhang, L.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 20–24.
- [120] Matsson, M. K.; Kronberg, B.; Claesson, P. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 2766–2772.
- [121] Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2005**, *21*, 11757–11764.
- [122] Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Bell, C. *Langmuir*, **2006**, *22*, 8840–8849.
- [123] Dubin, P. L.; Oteri, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *95*, 453–46.
- [124] Li, Y.; Dubin, P. L.; Havel, H. A.; Edwards, S. L.; Dautzenberg, H. *Langmuir* **1995**, *11*, 2486–2492.
- [125] Wang, Y.; Kimura, K.; Dubin, P. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3324-3331.
- [126] Feng, X.; Dubin, P. L. *Langmuir* **2002**, *18*, 2032–2035.
- [127] Naderi, A.; Claesson, P. M. *J. Disper. Sci. Technol.* **2005**, *26*, 329–340.

- [128] Mears, S. J.; Cosgrove, T.; Thompson, L.; Howell, I. *Langmuir* **1998**, *14*, 997.
- [129] Mears, S. J.; Cosgrove, T.; Obey, T.; Thompson, L.; Howell, I. *Langmuir* **1998**, *14*, 4997.
- [130] Asnacios, A.; Klitzing, R.; Langevin, D. *Colloids Surf. A* **2000**, *167*, 189.
- [131] McLoughlin, D.; Langevin, D. *Colloids Surf. A* **2004**, *250*, 79.
- [132] Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Zhang, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 10061-10073.
- [133] Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Zhang, X. L. *Langmuir* **2007**, *23*, 3690-3698.
- [134] Tonigold, K.; Varga, I.; Nylander, T.; Campbell, R. A. *Langmuir*, **2009**, *25*, 4036–4046.
- [135] Hoogeveen, N. G.; Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *182*, 146.
- [136] Göbel, J. G.; Besseling, N. A. M.; Cohen Stuart, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *209*, 129.
- [137] Geffroy, C.; Labeau, M. P.; Wong, K.; Cabane, B.; Cohen Stuart, M. A. *Colloids. Surf. A.* **2000**, *172*, 47.
- [138] Van de Steeg, H. G. M.; Cohen Stuart, M. A.; de Keizer, A.; Bisterbosch, B. H. *Langmuir* **1992**, *8*, 2538.
- [139] Pfau, A.; Schrepp, W.; Horn, D. *Langmuir* **1999**, *15*, 3219.
- [140] Poptoshev, E.; Rutland, M. W.; Claesson, P. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 2590.
- [141] Schwarz, S.; Eichhorn, K. J.; Wischerhoff, E.; Laschewsky, A. *Colloids Surf. A.* **1999**, *159*, 491.
- [142] Baba, A.; Kaneko, F.; Advincula, R. C. *Colloids. Surf. A.* **2000**, *173*, 39.
- [143] Claesson, P. M.; Paulson, O. E. H.; Blomberg, E.; Burns, N. L. *Colloids Surf. A.* **1997**, *123-124*, 341.
- [144] Dahlgren, M. A. G.; Waltermo, Å.; Blomberg, E.; Claesson, P. M.; Sjöström, L.; Åkesson, T.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11769.
- [145] Herder, P. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 346.